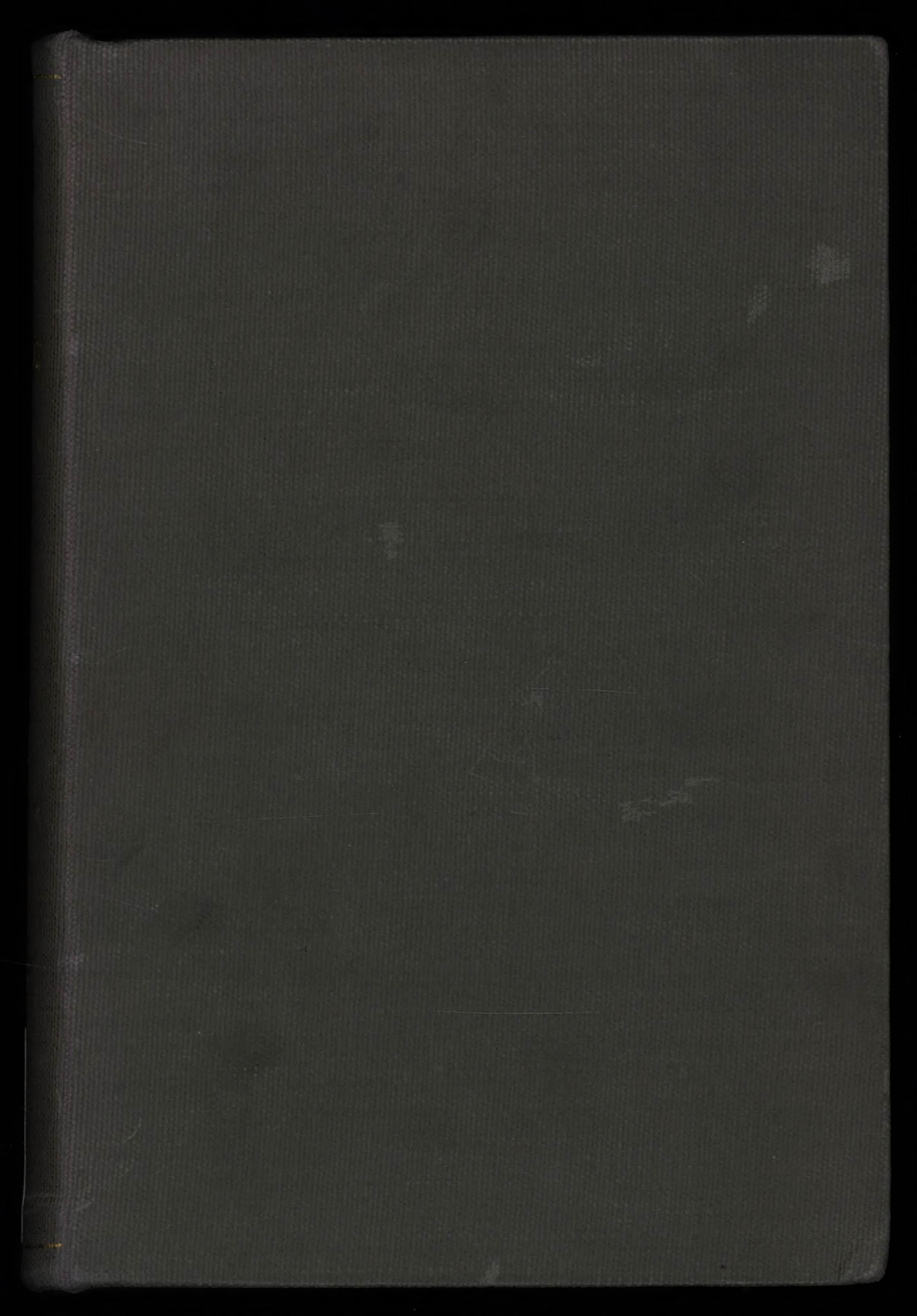


8·29·28
1.80 G.J.

Frank Oust.

Chemische Technologie

der

Azofarbstoffe

mit besonderer Berücksichtigung

der

Deutschen Patentlitteratur.

Von

Dr. Carl Bülow,

Privatdocent der Chemie in Tübingen.

II. Theil.

Fabrikation und Anwendung der Azofarbstoffe

übersichtlich geordnet auf Grund der

„Natürlichen Systematik der Azofarbstoffe".

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1898.

Vorwort.

Der I. Theil der „Chemischen Technologie der Azofarbstoffe“ beschäftigt sich mit der Entwickelung einer wissenschaftlichen, natürlichen Eintheilung des ins Ungeheure angewachsenen Gebietes der Azofarbstoffe, von dem einer seiner besten Kenner, O. N. *Witt*, sagt: „*Dass eine Klassifikation der Azofarbstoffe dringend nothwendig sei, wenn die herrschende Verwirrung nicht geradezu hoffnungslos werden soll.*“

So wie die natürlichen Systeme des Pflanzen- und Thierreiches in ihrem engen Zusammenhange sich nur dem Auge desjenigen entrollen, der mit Hülfe einer bestimmten Menge von Vorkenntnissen ernsthaft in sie einzudringen versucht hat, so auch hier. Das Gebiet der Azocombinationen ist zu gross, als dass es sich von dem ihm ferner stehenden Chemiker auf den ersten Blick überschauen liesse, und da es zudem von so hervorragend chemisch-technischer und national-ökonomischer Wichtigkeit für die heimische Industrie und den Wohlstand weiterer Bevölkerungsschichten geworden ist, so dürfte ein Specialwerk über diesen Gegenstand zum unabweisbaren Bedürfniss der unter dem Zeichen der Technik stehenden Zeit geworden sein. Die Ausarbeitung von „Methoden“ zur Gewinnung von chemischen Körpern stockt, da nach dieser Richtung hin die Hülfsmittel der Chemie sich nahezu erschöpft zu haben scheinen; denn nur in verschwindend seltenen Fällen werden von hervorragenden Vertretern der Wissenschaft Verfahren erfunden, welche die Darstellung noch nicht bekannter *Gruppen* organischer Substanzen ermöglichen. Die Mehrzahl der jungen Chemiker ist auf die Ausarbeitung der schon bekannten Gebiete angewiesen. Anstatt indessen sich mit Dingen zu beschäftigen, deren rein wissenschaftlicher Werth heutzutage zum allermindesten höchst zweifelhafter Natur ist, sollten sie sich den technischen Ge-

bieten nähern, auf denen es eben so viel zu forschen giebt wie dort, zu gleicher Zeit aber die Aussicht vorhanden ist, dass diese Forschung für die Mitwelt von Nutzen begleitet sei.

Ein derartiges Gebiet ist dasjenige der Azofarbstoffe, über welches die oft wiederholte und doch so hervorragend falsche Ansicht verbreitet ist, dass es zu den einfachsten chemischen Aufgaben gehöre, Azofarbstoffe herzustellen. Ja, wenn man sich beschränkte und sagte: die einfachsten Repräsentanten sind verhältnissmässig leicht zu gewinnen, so hätte dieser Ausspruch für diese oder jene Gruppe eine gewisse Berechtigung; indessen schon hier kann man häufig sonst durchaus nicht ungeschickte Chemiker daneben greifen sehen. Nicht das Auftreten von Farbe ist das Zeichen der gelungenen Reaction, sondern dass in bester Ausbeute Körper mit tadelloser Nüance erhalten werden, und dazu ist denn doch mehr Kunst und chemisches Verständniss nothwendig, als mancher Forscher meinen möchte. Man kann z. B. geradezu die manuellen Fähigkeiten und den Grad selbstständiger Gedankenarbeit eines jungen Chemikers an der scheinbar so ungeheuer einfachen Aufgabe der Darstellung von Xylidinponceau 2 R bemessen. Nur dem geschickten, sauber arbeitenden und sich seiner Handlungen bewussten Chemiker wird es gelingen, aus einer bestimmten Menge m-Xylidin und einer erst zu bestimmenden Quantität Naphtolsalz die vorgeschriebene Menge eines Farbstoffes zu gewinnen, dessen Ausfärbung gegenüber derjenigen des Handelsproductes Stand zu halten vermag.

Und wenn schon thatsächlich in so einfachen Fällen Schwierigkeiten überwunden werden müssen, wie viel mehr erst dort, wo drei und mehr Glieder aneinander zu ketten sind, und gleichzeitig die im reinen Zustande nur mühevoll herstellbaren Ausgangsmaterialien beschafft werden sollen! Wissenschaftliche Publicationen liegen auf diesem Gebiete so gut wie gar keine vor, und wie steht nun erst die Sache, wenn es sich um die analytische Zerlegung derartiger, complicirter Substanzen handelt? Bis jetzt ist in dieser Beziehung so gut wie nichts geschehen und was man weiss, das liegt begraben in den Tiefen der Archive der grossen Farbenfabriken. Hier harren Gebiete der Bearbeitung, auf denen noch manch Geheimniss kund werden kann und manch interessantes wissenschaftliches Resultat zu holen ist.

Die „Chemische Technologie der Azofarbstoffe" hat die Aufgabe das gesammte Gebiet der Azoverbindungen mit auxochromen Gruppen

bis in seine äussersten Ecken zu beleuchten. Es ist deshalb auch an den geeigneten Stellen nicht nur darauf hingewiesen worden, wo die Forschung bereits so weit fortgeschritten ist, dass von weiteren praktischen Ergebnissen kaum noch etwas erhofft werden kann, sondern auch wo mit der Arbeit eingesetzt werden muss, wenn es sich um die weitere Durchforschung des Gebietes handelt. Seither ist es nur dem genaueren Kenner möglich gewesen, sich in dem Wirrwarr ungeordneter Verbindungen mühsam zurecht zu finden. Die in vorliegendem Werke zum ersten Male angewandte, rein systematische Anordnung ermöglicht eine schnelle Orientirung. Es soll also vor allen Dingen dazu dienen, den Forscher und Techniker in den Stand zu setzen, in abgekürzter Zeit sich darüber zu unterrichten, ob irgend welche Verbindungen, deren theoretische Existenzmöglichkeit vorauszusehen ist, bereits dargestellt oder patentirt worden sind.

Zu dem Zwecke sind in der „Uebersicht der Klassen und Ordnungen“, Theil II, Seite 668—681, alle in Frage kommenden kuppelungsfähigen Abkömmlinge des Benzols mit b, diejenigen des Naphtalins mit n bezeichnet worden. Componenten, welche nur Hydroxylgruppen enthalten, werden gekennzeichnet durch b.OH oder n.OH, diejenigen mit Amidogruppen durch $b.NH_2$ oder $n.NH_2$ und diejenigen mit Hydroxyl- und Amidogruppen durch $b.NH_2.OH$ bez. $n.NH_2.OH$. Alle diazotirbaren Amine der Benzolreihe werden durch ein in Klammern stehendes (b), der Naphtalinreihe durch (n), der Diphenylreihe (I. Theil, S. 88 und 89) durch (aa), der Pseudodiphenylreihe (I. Theil, S. 88 und 104) durch (a.m.a) u. s. w. charakterisirt. Dadurch wird ein besonderes Register über die Componenten und diazotirbaren Amine überflüssig, denn man wird z. B. Phenol bez. Amidonaphtolsulfosäure bei denjenigen Combinationen zu suchen haben, deren allgemeine Formel ein b.OH bez. $n.NH_2.OH$ enthält. Die Bildung und Bedeutung der letzteren ist im systematischen Theil des Buches genauer auseinander gesetzt worden. Allerdings muss ein eingehendes Studium dieses Theiles vorausgehen, wenn man das Ganze beherrschen will. Ist die allgemeine Formel der zu suchenden Verbindung festgestellt, so giebt die „Uebersicht der Klassen und Ordnungen“ die Seitenzahl an, wo diese Verbindungen abgehandelt werden, und hier nun ist alles zu finden, was immer in deutschen Patenten niedergelegt worden ist. Da also beginnt die Arbeit des Aufsuchens, die eine weitere Vereinfachung nicht zuliess, ohne dass der Umfang des Buches zum

mindesten um das Doppelte seines Volumens vermehrt worden wäre.

Die „Chemische Technologie der Azofarbstoffe" ist also in erster Linie ein Nachschlagebuch. Dann aber hat sie die Aufgabe, den Chemiker, welcher sich mit der fabrikatorischen Gewinnung der Azofarbstoffe vertraut machen will, in dieses so überaus wichtige Gebiet der Farbstoffchemie einzuführen und auf die unbedingt nothwendigen praktischen Handgriffe und Hülfsmittel aufmerksam zu machen, welche der Fabrikant von seinen Chemikern verlangt und billiger Weise auch verlangen kann.

Leider wird auf den Hochschulen diese Seite des chemischen Unterrichtes bis jetzt bei weitem nicht genügend berücksichtigt. Sowie der Mediciner kein „praktischer" Arzt sein kann, trotz der besten Kenntnisse in Anatomie, Physiologie, Pharmakologie u. s. w., wenn er nicht am Krankenbett die von ihm später zu behandelnden Krankheiten gesehen, beobachtet und erkennen gelernt hat, so steht heute häufigst der junge in die Fabrik eingetretene Chemiker den ihm gestellten Aufgaben verzweifelnd gegenüber. Sie erschienen ihm absolut neu, weil er sie bisher nicht kannte oder übte, und so recht empfindet er dann die Wahrheit des Goethe'schen Wortes: „Grau, theurer Freund, ist alle Theorie!"

Weshalb eigentlich lässt man so häufig die jungen, mit organischer Chemie sich beschäftigenden Chemiker Präparate nach uralten, vollkommen überholten Recepten anfertigen, wenn durch die Technik bereits Methoden bekannt geworden sind, mit deren Hülfe man eleganter und sicherer zum Ziele gelangt? Hier setzen die Klagen der Vorstände chemischer Fabriken mit vollstem Recht ein. Man reformire den praktisch-organischen Unterricht unserer Universitätslaboratorien, indem man ihn den Forderungen der Technik anpasse und bedenke, dass von 100 Chemikern vielleicht neun und neunzig sich der industriellen, und nur einer sich der akademischen Laufbahn widmen werden! Nicht diesem Einen zu Liebe gestalte man den Unterricht, sondern jene 99 sollen vor allem berücksichtigt werden! Deshalb die allgemeine Klage der Industriellen nach guten und brauchbaren Chemikern trotz der denkbar grössten Anzahl von Jüngern dieser Wissenschaft, deshalb die den Universitäten so bedrohliche Neigung, den Bedarf an Chemikern

den polytechnischen Hochschulen zu entnehmen! Es ist Zeit, dass hier Wandel geschaffen werde, damit nicht die philosophisch-naturwissenschaftlichen Facultäten Schaden leiden; denn ihre Frequenz hängt ab von der Anzahl der Chemie Studierenden.

Die „Chemische Technologie der Azofarbstoffe" nimmt drittens Rücksicht auf den Färbereitechniker, indem die gangbarsten Azofarbstoffmarken, wenn möglich im Anschluss an die betreffenden Patente, ihrer Zusammensetzung und ihren bekannten Reactionen nach beschrieben, und ihre hauptsächlichsten Verwendungsarten entweder genannt oder aber genauer erörtert worden sind. Dass nicht jede einzelne Handelsmarke einer Besprechung unterzogen werden konnte, liegt auf der Hand, da grosse Gruppen in ihren Anwendungs- und Verbrauchsarten fast völlig übereinstimmen und sich nur durch geringe Nüancen- oder gar nur durch Stärkedifferenzen unterscheiden, und weil von den verschiedenen Azofarbstoffen weit über 1000 Marken im Handel sind, deren Charakterisirung über den allgemeinen Rahmen des Buches hinausgehen würde.

Dem Vorgange von G. Schultz, Schultz & Julius, Lehne, Léon Lefèvre etc. folgend sind diejenigen Firmen, welche die besprochenen Farbstoffe auf den Markt bringen, durch abgekürzte Bezeichnung, wie im I. Theil, kenntlich gemacht worden. Als Ergänzung[1]) der dort bereits genannten führe ich an:

(B. K.)	soll heissen:	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Leipzig-Lindenau und Fürstenberg a/O.
(Br. S.)	„ „	Brooke, Simpson & Spiller, Limited Atlas Works in Hackney Wick, London.
(Cl. Co.)	„ „	The Clayton Aniline Comp., Limited in Clayton bei Manchester.
(C. R.)	„ „	Claus & Rée, Aniline-colors Manufacturers, Droylsden, Manchester.
(C. V.)	„ „	Colne Vale Chemical Co., Milnsbridge bei Huddersfield.
(F.)	„ „	Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim.

1) Cf.: G. Schultz und Paul Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen Organischen Farbstoffe. III. Auflage, Berlin 1897.

(Fi.)	soll heissen:	Alfred Fischesser & Co. in Lutterbach bei Mühlhausen i. E.
(G.)	" "	Joh. Rud. Geigy in Basel.
(H.)	" "	Red Holliday & Sons, Limited in Huddersfield.
(I.)	" "	Gesellschaft für chem. Industrie in Basel.
(Ib.)	" "	J. B. Ibels, Brüssel.
(K. B.)	" "	Küchler & Buff in Crefeld.
(Ki.)	" "	Kinzelberger & Co. in Prag.
(Lev.)	" "	Levinstein, Limited Crumsall Vale bei Manchester.
(L. P.)	" "	Lucien Picard & Co. in St. Fons (Rhône) bei Lyon.
(M. Ly.)	" "	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes in Lyon.
(N.)	" "	Carl Neuhaus in Elberfeld.
(N. I.)	" "	Farbwerk Griessheim a/M. Noetzel, Istel & Co. in Griessheim a/M.
(P.)	" "	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (Etablissements A. Poirrier und G. Dalsace).
(P. C.)	" "	Theodor Peters in Chemnitz.
(P. S.)	" "	Ferd. Petersen & Co. in Schweizerhalle bei Basel.
(R. D.)	" "	Roberts, Dale & Co. in Manchester und Warrington.
(R. E.)	" "	Remy, Ehrhardt & Co. in Weissenthurm a/R.
(R. F.)	" "	S. Ruch & Fils, Pantin (Seine).
(S.)	" "	Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co. in Basel.
(S. B.)	" "	A. Sévoz & Boasson in Lyon-Vaise.
(t. M.)	" "	Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Uerdingen a/Rh. bei Crefeld.
(T.)	" "	W. G. Tompson & Co. in Middleton.
(W.)	" "	Williams Brothers Hounslow Middlesex.

Ferner bedeutet:

Färberzeitung . . Färber-Zeitung, herausgegeben von Dr. A. Lehne.
Friedl. . . . . . . Friedländer, P., Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1894.

Handb. . . . . . Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern von Knecht, Rawson & Löwenthal. Berlin 1895.

Lehne . . . . . . Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck von Dr. A. Lehne. Berlin 1893 und Fortsetzungen.

Léon Lefèvre . . Léon Lefèvre, Les matières colorantes. Paris 1896.

Nietzki . . . . . Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe. 3. Aufl. 1897.

Schultz . . . . . G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers etc.

Sch.-Jul. . . . . Schultz-Julius, Tabellarische Uebersicht. 3. Aufl. 1897.

Berichtigungen.

I. Theil.

Seite 19 Zeile 1 v. u.: anstatt Pat. 70886 setze man 70885.
„ 20 „ 6, 8, 10 v. u.: anstatt Resorcin . OH setze man Resorcin . $(OH)_2$.
„ 26 „ 13 v. o.: anstatt II. Familie II. Gatt. setze man I. Familie II. Gatt.
„ 28 „ 6 v. u.: anstatt n . pr . Amido . . setze man n . NH_2 . OH . pr . Amido . .
„ 29 „ 7 v. u.: anstatt (b) n . pr . NH_2 . OH setze man (b) n . NH_2 . OH . pr.
„ 30 „ 9 v. o.: anstatt Pat. 81242 setze man Pat. 81241.
„ 30 „ 2 v. u.: anstatt Pat. 81242 setze man Pat. 81241.
„ 31 „ 10 v. o.: anstatt Pat. 81242 setze man Pat. 81241.
„ 32 „ 4 v. u.: anstatt II. Fam. II. Gatt. setze man I. Fam. II. Gatt.
„ 33 „ 6 v. o.: anstatt Acet-p-ph'. . . setze man p . Ph'endiamin.
„ 33 „ 17 v. o.: anstatt (inact. b) b . OH setze man (inact. n) b . OH.
„ 36 „ 3 v. o.: anstatt (n) b . NH_2 . b . Amido . . setze man (n) b . NH_2 . Amido . .
„ 36 „ 10 v. o.: anstatt b . OH . NH_2 . setze man b . NH_2 . OH .
„ 41 „ 6 v. o.: anstatt (b) n . Amido . . . setze man (b) n . NH_2 . Amido . . .
„ 42 „ 9 v. o.: anstatt Nr. 42815 setze man Nr. 42814.
„ 43 „ 10 u. 11 v. o.: anstatt (n) n . Amido . . setze man (n) n . NH_2 . Amido . .
„ 48 „ 4, 9 u. 10 v. u.: anstatt (auxo . n) n . Am. . . setze man (auxo . n) n . NH_2 . OH . Am. . .
„ 52 „ 5 v. o.: anstatt gemischt symmetr. setze man gemischt unsymmetr.
„ 58 „ 7 v. o.: Beispiel nicht bekannt: ist unrichtig. Man vergleiche II. Theil Seite 248.
„ 60 „ 15 v. o.: Obgleich . . . in deutschen Patenten keine Beispiele existiren: ist unrichtig. Vergl. Versagte Pat.-Anm. L. 5179 II. Theil S. 256.
„ 60 „ 19 v. o.: Zur II. Fam. vergleiche man: II. Theil S. 256 ff.
„ 65 „ 15 v. u.: anstatt 71301 setze man 71302.
„ 66 „ 1 v. u.: anstatt Unbekannt setze man Pat. 87023.
„ 67 „ 7 v. o.: anstatt Unbekannt setze man Pat. 65651.
„ 74 „ 9 v. u.: anstatt Unbekannt setze man Pat. 61202.
„ 84 „ 4 v. o.: anstatt ungem. b setze man ungem. (b).
„ 84 „ 11 v. u.: anstatt gem. b setze man gem. (b).
„ 93 „ 14 v. u.: anstatt Pat.-Anm. F. 77584 setze man Pat.-Anm. F. 7758.
„ 101 „ 13 v. u.: anstatt Diphenylaminreihe setze man Diphenylreihe.

Seite 112 Zeile 2 v. u.: anstatt Pat. 44 405 setze man Pat. 44 045.
„ 118 „ 12 v. o.: anstatt (b . az . n) Disazofbst. . . setze man (b . az . n) und (b . az . auxo . n) Disazofbst. . .
„ 120 „ 3 v. o.: anstatt nicht dargestellt setze man Pat. 58 505.

II. Theil.

„ 1 „ 7 v. u.: anstatt Simpon setze man Simpson.
„ 94 „ 3 v. u.: anstatt Pat. 60 494 setze man Pat. 57 007 (S. 223), Pat. 60 494 u. s. w.
„ 96 „ 4 v. o.: vor 87 976 füge man ein Pat. 85 233.
„ 96 „ 8 v. o.: vor 58 688 füge man ein Pat. 57 007 (S. 223).
„ 96 „ 11 v. o.: vor 87 976 füge man ein Pat. 85 233.
„ 99 „ 18 v. u.: hinter Oriolgelb, Baumwollgelb R, Alkaligelb füge man ein das Satzzeichen :, desgleichen.
„ 101 „ 18 v. o.: hinter -gelb O.
„ 139 „ 6 v. u.: anstatt 29 017 setze man 29 067.
„ 188 „ 7 v. u.: anstatt Naphtaline *α* setze man Brun-naphtaline *α*.
„ 192 „ 14 v. u.: anstatt ziegelrothbraune setze man ziegelrothbraun.
„ 192 „ 12 v. u.: anstatt die sich in einem . . setze man die sich mit einem.
„ 224 „ 4 v. u.: anstatt wennschon, sie jenem . . setze man wennschon sie, jenem . .
„ 225 „ 8 v. u.: anstatt F. 5459 setze man F. 4559.
„ 240 „ 17 u. 18 v. o.: hinter bezeichnete und entstehende je ein Komma.
„ 243 „ 3 v. u.: hinter 46 066 soll folgen (S. 259).
„ 308 „ 1 v. o.: anstatt H_2N . (HO_3S) setze man NH_2 . (SO_3H).
„ 356 „ 11 v. u.: anstatt wird erhöht und setze man wird erhöht, und.
„ 400 „ 5 v. o.: anstatt Pat. 16 484/89 setze man Pat. 16 484/1887.
„ 446 „ 17 v. o.: anstatt Pat. 14 424 setze man Pat. 14 424/1885.
„ 461 „ 6 u. 7 v. u.: anstatt auxo . n . 1 . 8 . Amidon'ol . . setze man (auxo . n . 1 . 8 . Benzoylamidon'ol.
„ 471 „ 15 v. u.: anstatt verbindungen setze man -verbindungen.
„ 481 „ 17 v. u.: anstatt (S. 416) setze man (S. 503).
„ 483 „ 16 v. u.: anstatt (S. 416) setze man (S. 503).
„ 489 „ 14 v. u.: anstatt (S. 416) setze man (S. 503).
„ 490 „ 14 v. o.: anstatt (S. 416) setze man (S. 503).
„ 495 „ 9 v. o.: anstatt (S. 416) setze man (S. 503).
„ 496 „ 15 v. u.: anstatt combinirt setze man combiniren.
„ 533 „ 6 v. o.: anstatt Purpurine setze man Pourpurine.
„ 550 Dem NH_2 der in der Mitte der Seite stehenden Formel muss ein db. angehängt werden.

Fabrikation und Anwendung der Azofarbstoffe

übersichtlich geordnet auf Grund der

„Natürlichen Systematik der Azofarbstoffe“.

Geschichtliches.

Künstlich dargestellte organische Substanzen, welche im Molecül ein oder mehrere Male die Gruppe N = N als Brückenglied zwischen zwei aromatischen Kernen, oder zwischen einem aromatischen und einem aliphatischen Rest enthalten, nennt man Azoverbindungen. Sie sind alle ohne Ausnahme gefärbt und ertheilen auch ihren Lösungsmitteln ganz bestimmte Nüancen. Als Azofarbstoffe im engeren Sinne bezeichnet man diejenigen Azoverbindungen, welche geeignet sind, unter Anwendung bestimmter Methoden, thierische oder pflanzliche Stoffe im rohen oder verarbeiteten Zustande dauernd anzufärben. Nur mit diesen gewerblich verwerthbaren Substanzen hat sich die chemische Technologie der Azofarbstoffe zu beschäftigen.

Das Verdienst, die glatte Darstellung von Azoverbindungen ihrem Wesen nach kennen gelehrt zu haben, gebührt dem deutschen Chemiker Peter Griess. Seine Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen beginnen mit dem Jahre 1858. Eine Reihe von glänzenden, grundlegenden Beobachtungen über diese Körperklasse finden sich in seinen ersten vier grossen Abhandlungen; sie sind von ihm in den „Annalen" 1860—1866 veröffentlicht worden.

Den ersten technischen Erfolg erzielten die Azoverbindungen durch das 1859 von Griess (Annalen 121, 262 Anm.) erfundene, 1861 von Mène (Journ. f. pr. Chem. 82, 462) genauer beschriebene und 1863 von Simpon, Maule und Nicholson fabrikatorisch dargestellte, und als Anilingelb in den Handel gebrachte Amidoazobenzol: [b . Anilin-azo] b . Anilin . NH_2. Als Farbstoff ist es seiner schlechten Eigenschaften wegen indessen nur kurze Zeit, und in ganz beschränktem Maasse, verwerthet worden. Von weit grösserer, ja von bleibender Bedeutung für die Technologie der Azofarbstoffe ist die Erfindung des Vesuvins oder Bismarckbrauns durch Martius im Jahre 1865; es wurde 1866 von Roberts, Dale & Co. in

Manchester in den Handel gebracht und findet noch heute ausgedehnte Anwendung zum Braunfärben tannirter Baumwollgewebe. Trotz dieses Erfolges auf dem Gebiete der Azofarbstoffchemie wurden in den folgenden 10 Jahren keine Combinationen erfunden, die von bleibender Bedeutung für die Färberei geworden sind. Es ist daher das Verdienst von Heinr. Caro und Otto N. Witt, welche unabhängig von einander im December 1875 bezw. Januar 1876 Chrysoïdin: [b. Anilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ darstellten, aufs Neue das Interesse der Techniker für die Azofarbstoffe erregt zu haben, trotzdem im Grunde genommen etwas wesentlich Neues durch diese Erfindung nicht geschaffen worden war. Denn die Chrysoïdine sind, wie das Vesuvin, basische Farbstoffe, welche gleichwie das Vesuvin tannirte Baumwolle mit gelbbrauner Nüance anfärben.

Es war dagegen etwas überraschend Neues, und eine Erscheinung von geradezu revolutionärer Bedeutung, als die Firma Poirrier die Azofarbstoffe Orange I und II in den Handel brachte, welche Wolle in saurem Bade luft-, licht- und theilweise auch säureecht färbten: es sind das die von Roussin erfundenen Combinationen: [b. Sulfanilsäure-azo] n. 1. Naphtol. OH und [b. Sulfanilsäure-azo] n. 2. Naphtol. OH. Ihnen folgten Orange III: [b. Sulfanilsäure-azo] b. Dimethylanilin. $N(CH_3)_2$ und Orange IV: [b. Sulfanilsäure-azo] b. Diphenylamin $(NH . C_6H_5)$. Dass diese Erfindungen so zu sagen in der Luft lagen, beweist schon die Thatsache, dass fast gleichzeitig mit Roussin: Griess und Witt, jeder für sich, dieselben Verbindungen, und noch einige andere mehr, mit Hülfe der diazotirten Sulfanilsäure herstellten.

1877 folgte, ausser dem von Koehler durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf salzsaures Amidoazobenzol erhaltenen Echtgelb und dem Orange R der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik: [b. 1. 3. Dimethyl. 4. amidobenzol. 5. sulfosäure-azo] n. 2. Naphtol. OH, das von Caro und Schraube erfundene Echtroth A (B.): [n. 1. 4. N'aminslfs.-azo] n. 2. Naphtol. OH. Es ist dies der erste wirklich roth färbende Azofarbstoff, der denn auch sofort, seiner vorzüglichen Eigenschaften wegen, von den Färbern als willkommener Ersatz für Cochenille und Orseille aufgenommen wurde und eine immer steigende Verwendung erlangt hat.

In eine neue Phase der Entwicklung tritt die Fabrikation der Azofarbstoffe in Deutschland mit der Einführung des Patentgesetzes vom 25. Mai 1877; denn nicht zum geringsten Theil hängt das mächtige und weltbeherrschende Aufblühen und Gedeihen der einheimischen Industrie mit diesem Gesetz zusammen. Es hat sich die Anschauung durchgerungen, dass sogen. Fabrikgeheimnisse nicht mehr Stand halten können gegenüber den immer exacter werdenden Methoden der wissenschaftlichen chemischen

Forschung, und dass dem sich abmühenden Erfinder als Lohn seiner anstrengenden Geistesarbeit nicht länger der gesetzliche Schutz vorzuenthalten sei, wenn man nicht wolle, dass seine Erfindung in kürzester Zeit zum Gemeingut Aller werde. Es bedarf heut zu Tage wahrlich keines Beweises mehr dafür, von welcher ungeheuren nationalökonomischen Bedeutung das Deutsche Patentgesetz für unsere chemische Industrie und ihre Förderer geworden ist; die 350 Millionen Mark Exportplus chemischer Producte reden gewaltig genug von den Fortschritten, die das Hand-in-Hand gehen von Theorie und Praxis, von Patentschutz und Handel zu verzeichnen haben. Der wirthschaftliche Erfolg ist und bleibt eben die kräftigste Triebfeder aller menschlichen Arbeit.

Und so ist denn die Geschichte der Entwicklung der Azofarbstoffindustrie vom Jahre 1877 an unzertrennbar mit der deutschen Patentlitteratur verknüpft. Wer jene kennen lernen will, muss diese studiren! Da nun aber in dieser ganzen zweiten Abtheilung des Buches die gesammten inländischen Patentschriften, soweit sie die Darstellung von Azofarbstoffen betreffen, berücksichtigt, in ihren wichtigeren Nummern inhaltlich und auszugsweise wiedergegeben, vielfach ergänzt und verbessert worden sind, so ist es unnöthig, das Thema an dieser Stelle des weiteren auszuspinnen. Es sollen in aller Kürze nur noch die Marksteine des weiten Gebietes beleuchtet werden.

1878 wurden die Disulfosäuren des 2. Naphtols von H. Baum hergestellt, und mit ihrer Hülfe eine Reihe von Orange-, Echtroth- und Ponceaumarken gewonnen, die an Schönheit der Nüance und Einfachheit im Färbeverfahren die natürlichen rothen Farbstoffe um ein Beträchtliches übertreffen. — Roussins Orseilleersatz.

1879 Nietzki: Biebricher Scharlach; Krügener: Ponceau B extra und andere Wollfarbstoffe, hergestellt aus den Diazoverbindungen von Amidoazobenzol, seinen Homologen und Sulfosäuren, und den bekannten Naphtolen und ihren Sulfosäuren: Limpach, Rübel, Schuncke und Pfaff.

1881 Frank: Croceïnscharlach; Limpach: Erythrin X.

1882 besonders bemerkenswerth durch die Herstellung der ersten blaufärbenden secundären Diazofarbstoffe: Blauschwarz B (B.) von Caro und Azoschwarz O (M.) von Limpach.

1883: O. N. Witts Azococcin, Azorubin und Tuchroth; Limpach und Hoffmann: Brillantcroceïn oder Baumwollscharlach, und Gaess: Cochenillescharlach.

1884 nahm Böttiger sein berühmtes „Congopatent“, welches den Anstoss gab zur emsigsten Bearbeitung des neu erschlossenen Gebietes derjenigen

(aa) Disazofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle seifenecht anzufärben im Stande sind. Seiner grundlegenden Bedeutung wegen ist es von allerhöchstem Interesse, da es nicht nur der chemischen Industrie ein neues Feld erschloss, sondern auch die Färbereibranche in neue Bahnen lenkte. Im gleichen Jahre noch wurde das der gleichen Gruppe angehörende Chrysamin, der erste gelbe, substantive Farbstoff von Frank erfunden.

1885 folgte Duisbergs Benzoazurin und verschiedene der schönen und echten Benzopurpurinmarken; Weinberg: Naphtolschwarz; Glaser und Schuncke: Brillantschwarz.

1886 zeigten A. Römer und gleichzeitig C. Schmitt, dass nicht nur die Abkömmlinge des Diphenyls, sondern auch diejenigen des 1.5. Naphtylendiamins die Eigenschaft besitzen Baumwolle substantiv anzufärben.

1887 wurde das p-Phenylendiamin von Schraube und Bülow in die Technik der Azofarbstoffe eingeführt und zur Darstellung von (b) Disazofarbstoffen mit Erfolg verwandt. Nietzkis Alizaringelb; Greens Primulin; Lauchs sec. Disazofarbstoffe II. Ordn.: Benzograu.

1888: C. L. Müllers Baumwollgelb und Salmroth aus der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylharnstoff bezw. durch Einwirkung von Phosgen auf [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. Salicylsäure (OH) oder [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure. NH_2.

1889 Einführung der Amidonaphtolsulfosäure G: Darstellung von Diaminschwarz R. O durch Gans; nach dem Primulin und ähnlichen schwefelhaltigen Derivaten der erste Disazofarbstoff, dessen Färbungen in ausgedehntem Maasse auf der Faser diazotirt und mit geeigneten Substanzen zu tiefdunkeln Combinationen gekuppelt werden können. — Azofuchsin von Ulrich und Duisberg.

1890: Erfindung und Verwerthung der 1.8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe von Rudolph, Baumann und Ulrich und Hoffmann. Darstellung der ersten schwarzfärbenden primären Amidonaphtoldisazofarbstoffe, deren Azogruppen an die verschiedenen Kerne des Naphtalins gebunden sind: Bülow. Ferner Herm. Kochs Chromotropmarken aus diazotirten aromatischen Basen und der 1.8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäure.

1891: Hoffmanns Naphtolblauschwarz C: primärer (b). N. OH. NH_2. (b) Disazofarbstoff aus der H-säure. Lauch, Ulrich und Duisbergs erster grüner Azofarbstoff. Benzoolive- bezw. Diamingrün von Hoffmann und Daimler. Indoïnblau von Julius.

1893: Bracks Mekongelb und Azoorange aus Dioxydiphenylmethan; Pyraminorange und Oxaminviolett von Bernthsen und Julius.

Die Zeit nach 1893 ist vornehmlich benutzt worden zum Ausbau jener Gebiete, auf denen die Gewinnung schwarzfärbender Woll- und Baumwollfarbstoffe zu erwarten war: es haben daher vornehmlich die primären und die (b) und (aa) Disazofarbstoffe in ihren höheren Ordnungen reichen Zuwachs an Patenten zu verzeichnen.

1897: Bülows Palatinschwarz, hergestellt von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, kommt in den Handel.

Organische Rohmaterialien zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Azofarbstoffen dienen einerseits diejenigen aromatischen Amidokörper, welche sich auf irgend eine Weise in Diazoverbindungen verwandeln lassen, und andererseits Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren, welche sich mit jenen zu gefärbten und färbenden Verbindungen zusammenlegen lassen. Man nennt sie die „kuppelungs- oder combinationsfähigen Körper“ oder kurz „die Componenten“, im Gegensatz zu den „Diazoverbindungen“.

Von di-, tetra- und hexazotirbaren einfachen und zusammengesetzten Basen sind durch deutsche Patente etwa 325 bekannt geworden, von denen einzelne eine ganz hervorragende, die Mehrzahl dagegen eine stark untergeordnete Rolle in der chemischen Technologie spielen.

Am häufigsten gebraucht werden die folgenden einfachen Amine und deren hier nicht weiter aufgeführten Sulfo- und Carbonsäuren, Halogen-, Nitro-, Oxy-, Alkyloxy- und Acidylamidoderivate. [1])

I. Einfache Monamine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, 1. Naphtylamin und 2. Naphtylamin.

II. Monoamidoazokörper: [b. Anilin-azo] b. Anilin . NH_2, [b. Toluidin-azo] b. Toluidin . NH_2, [b. Xylidin-azo] b. Xylidin . NH_2, [b. Anilin-azo] b. p-Xylidin . NH_2, [b. Toluidin-azo] b. p-Xylidin . NH_2, [b. Anilin-, Toluidin-, Xylidin-azo] n. 1. Naphtylamin . NH_2, [n. 1. oder 2. Naphtylamin-azo] b. p-Xylidin . NH_2 und [n. 1. oder 2. Naphtylmin-azo] n. 1. N'amin . NH_2.

III. Diamine: m- und p-Phenylendiamin, m- und p-Toluylendiamin, Naphtylendiamine, Diamidodiphenyle, Diamidopseudodiphenylderivate.

---

1) Es würde zu weit führen, wenn wir die ganze Reihe der diazotirbaren Substanzen und Componenten namentlich aufzählen und beschreiben wollten. Man findet sie in den deutschen und ausländischen Patenten; in Schultz, Chemie des Steinkohlentheers; Lefèvre, Les Matières colorantes; Täuber etc.

IV. Diamidoazokörper: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. Anilin. NH_2 etc., [n = n Diamidodiphenyl- oder Diamidopseudodiphenyl-azo] b. p-Xylidin. NH_2, [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. p-Xylidin-, n. 1. N'amin. NH_2, [n = n Diamidodiphenyl- oder Diamidopseudodiphenyl-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2.

V. Triamine: Fuchsin.

Zu den combinationsfähigen Körpern gehören mit einigen Ausnahmen die aromatischen Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren, und eine grosse Reihe von Substitutionsproducten der genannten Verbindungen. Ihre eingehende Besprechung würde ein ganzes Buch füllen.[1]) Etwa 150 sind zur Darstellung der Azofarbstoffe verwerthet worden.

Die Gesammtheit der technisch verwerthbaren Diazoverbindungen und Componenten findet man weiter hinten in den Patentansprüchen und den als charakteristisch für die Darstellung grosser Gruppen von Azofarbstoffen angeführten Beispielen.

Zu den combinationsfähigen Aminen in obigem Sinne werden gerechnet alle aromatischen Verbindungen, welche eine oder mehrere NH_2-, ausserdem aber keine auxochromen Gruppen im Molecül enthalten; im Uebrigen mögen sie zusammengesetzt sein wie sie wollen, wenn diese Zusammensetzung nur nicht ihr Kuppelungsvermögen aufhebt.

Zu den combinirbaren Phenolen sind zu zählen alle carbo- und heterocyclischen Verbindungen, welche ausser einer oder mehreren auxochromen OH- keine oder nur noch nicht auxochrome Gruppen enthalten, deren Stellung zu jener nicht kuppelungshindernd wirkt.

Und endlich: Zusammenlegbare Amidophenole sind aromatische Körper, in deren Molecül sich ein oder mehrere NH_2- und ein oder mehrere OH-Gruppen vorfinden, ganz abgesehen von sonstigen nicht auxochromen Substitutionen. Sie müssen sich mit Diazoverbindungen in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung zu Azofarbstoffen vereinigen lassen.

Diese „Componenten" theilen wir (Syst. p. 10), bezüglich ihres Verhaltens gegen Diazoverbindungen, in zwei Klassen:

A. Einfache, gewöhnliche, schlechthinnige Componenten, welche sich unter keinen Umständen mit mehr als einem Molecül Diazoverbindung vereinigen lassen, wie z. B. b. 1. Hydroxybenzol. 2. carbonsäure NH_2, n. 1. 4. Naphtolsulfosäure OH, n. 2. Naphtol OH, n. 2. Naphtol. 3. 6. disulfosäure OH. R u. s. w.

B. Primäre Componenten, welche nicht nur ein, sondern unter

1) Vergl. Täuber und Norman: Die Derivate des Naphtalins.

gleichen oder veränderten Bedingungen auch noch ein zweites Molecül Diazoverbindung an sich zu ketten vermögen, gleichgültig, ob dieses thatsächlich in die bereits primär gebildete Azocombination eintritt oder nicht. Als Beispiele nennen wir: b.pr. Resorcin $(OH)_2$, b.pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$, n.pr. 1. Naphtol OH, n.pr. 1.8. Amidonaphtol.4. resp. 5. sulfosäure. NH_2. OH, n.pr. 1.8. Dioxynaphtalin.3.6. disulfosäure. $(OH)_2$ u. s. w.

Combinationsfähige Körper, welche sich mit mehr als zwei Diazomolecülen kuppeln lassen, sind zur Zeit noch nicht bekannt. Entgegenstehende Behauptungen — wie etwa diejenige, dass die n.pr. 1.8. Amidonaphtol.4. sulfosäure sich mit drei Molecülen zusammenlegen liesse — beruhen auf Irrthum. Damit soll allerdings nicht behauptet werden, dass es der Forschung nicht gelinge, Substanzen mit solchen Eigenschaften ausfindig zu machen, im Gegentheil: sie muss sich bemühen solche zu finden, da die theoretische Erkenntniss hier noch kein Halt gebietet.

Herstellung der Diazoverbindungen.

Lässt man salpetrige Säure in Gegenwart freier Mineralsäure auf aromatische Amine oder deren Substitutionsproducte einwirken, so entstehen fast immer Diazosalze, deren Strukturformel nach Kekulé A.n = n.X ist, wo X einen einwerthigen Säurerest bedeutet. Blomstrand, ebenso Strecker und Erlenmeyer änderten sie ab in: A.n.Cl; Hantzsch und Bamberger stimmten neuerdings dem zu.

$$\begin{array}{l} A\,.\,n\,.\,Cl \\ \quad\;\; ||| \\ \quad\;\; n \end{array}$$

Behandelt man diese „Diazoniumsalze“ mit Alkalien, so entstehen zunächst Diazometallverbindungen, $A\,.\,n_2\,.\,Cl \rightarrow A\,.\,n_2\,.\,OH \rightarrow A\,.\,n_2\,.\,OM$, welche Bamberger als „normale Diazoverbindungen“ bezeichnet. Er schreibt ihnen die Strukturformel A.n = n.OM zu; Hantzsch heisst sie Syndiazokörper und deutet sie im sterischen Sinne als

$$\begin{array}{r} A\,.\,n \\ || \\ MO\,.\,n \end{array}$$

Die normalen oder Syndiazoverbindungen liefern mit geeigneten Componenten Azofarbstoffe und gehen durch zweckentsprechende Behandlung mit Aetzalkalien in die von Schmidt und Schraube bezw. von v. Pechmann und Bamberger aufgefundenen Iso- oder inactiven Phenylnitrosamine: A.NH.NO, nach Hantzsch aber in die Antidiazoverbindungen

$$\begin{array}{l} A\,.\,n \\ \quad\; || \\ \quad\; n\,.\,OH \end{array}$$

über, welche sich mit Phenolen und Aminen nicht mehr zu Azofarbstoffen zusammenlegen lassen. Ihre Rückverwandlung in die activen Diazokörper

gelingt leicht durch Zusatz von Säuren zur wässrigen Lösung der Isoverbindungen.

Der Streit über die strukturellen und sterischen Formeln ist noch nicht zu Ende geführt, und wenn schon er für die chemische Technologie der Azofarbstoffe von allerhöchstem Interesse, wenngleich ohne praktische Bedeutung ist, so soll doch zunächst die alte Kekulé'sche Strukturformel für die in Lösung befindlichen Diazoverbindungen beibehalten werden, da sie die Bildung der Azokörper am Ungezwungensten veranschaulicht und ausserdem bis jetzt noch ohne Ausnahme in der Patentlitteratur Verwendung gefunden hat. Diese rein practischen Erwägungen überwiegen die Bedenken, welche sich unter Umständen gegen ihren Gebrauch geltend machen können.

Wir deuten also die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine im Sinne folgender Gleichung

$$A.n\begin{array}{l}-H\\-H\end{array}.HCl + n\begin{array}{l}=O\\-OH\end{array} \rightarrow A.n\begin{array}{l}-H\\-n\end{array}\begin{array}{l}-OH.HCl\\-OH\end{array} \rightarrow$$

$$A.n\begin{array}{l}-H\\-n\end{array}\begin{array}{l}-OH\\-OH\end{array} = A.n\begin{array}{l}-M\\-n=O\end{array} \text{ oder } A.n=n.OM.$$

Während man bei wissenschaftlichen Untersuchungen, um die entstehenden Diazoverbindungen in reiner krystallinischer Form abscheiden zu können, noch immer nach dem Vorgange von Peter Griess gasförmige salpetrige Säure auf die gut gekühlte alkoholische Lösung der mineralsauren Salze der Amine einwirken lässt, bereitet man in der Technik ihre wässerige Lösung auf einfacherem Wege (S. 9); denn man scheidet hier nur dann die Diazokörper in Substanz ab, wenn das ohne erhebliche Kosten oder zum Zwecke der Reinigung eines Rohproductes bewerkstelligt werden kann oder muss. Da einige Diazoverbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst zersetzlich sind, so müssen deren Lösungen durch Eiszusatz gut gekühlt werden, so z. B. diejenigen des Anilins, o- und p-Toluidins, m-Xylidins, Cumidins, 1. und 2. Naphtylamins, Nitranilins und Acet-p-phenylendiamins. Diamine der Diphenyl-, der Pseudodiphenyl- und der Amidoazoreihe lassen sich dahingegen oft mit gewissem Vortheil bei erhöhter Temperatur, etwa bei 15—25 ^{0} C., in ihre Di- oder Tetrazoverbindungen überführen.

Handelt es sich um die Diazotirung solcher Amine, welche leicht Diazoamidoverbindungen: A . n = n . nH . A oder in mineralsaurer Lösung Amidoazokörper bilden, wie z. B. Anilin oder o- und p-Toluidin einerseits, 1. Naphtylamin, p-Xylidin andererseits, so muss man ein vom gewöhnlichen Wege etwas abweichendes Verfahren einschlagen; während endlich schwer- oder unlösliche Diazoverbindungen wiederum eine andere Diazotirungsmethode verlangen.

Zu denjenigen aromatischen Aminen, deren Diazotirung äusserst glatt und ohne besondere Nebenreaktionen verläuft, gehören jene 1.Amidonaphtalindisulfosäuren, die in angesäuertem Wasser leicht löslich sind, ferner Acet-p-phenylendiamin, die Diamine der Diphenyl- und Pseudodiphenyl-, und die Triamine der Triphenylmethanreihe. Man verfährt in diesen Fällen gemäss folgendem Beispiel: Diazotirung von Acet-p-phenylendiamin:

15 kg Acet-p-phenylendiamin werden in 150 Liter heissem Wasser gelöst und unter tüchtigem Rühren abgekühlt. Dabei scheidet sich die Base wieder als feinkrystallinischer, dicker Brei ab. Man fügt 150 kg Eis und langsam 28 kg Salzsäure (30 %) hinzu; die Masse wird dünnflüssiger und es scheidet sich bald das salzsaure Salz des p-Amidoacetanilids aus. Ohne Rücksicht darauf lässt man nun etwa 34 Liter einer 20procentigen Nitritlösung einfliessen, d. h. etwas weniger als die zur Diazotirung nothwendige Menge. Da das käufliche Nitrit gewöhnlich 98—99procentig ist, so setzt man für diese Berechnungen, ohne einen allzu grossen Fehler zu begehen, das Moleculargewicht des Nitrits gleich 70. Demnach sollten verbraucht werden 35 Liter der Lösung. Ist 1—2 Minuten nach dem letzten Nitritzusatz keine freie salpetrige Säure mehr nachweisbar, so fügt man langsam und unter ständigem Rühren noch so viel der 20procentigen Flüssigkeit hinzu, bis ein in Jodkaliumlösung getauchter Streifen gewöhnlichen „geleimten“ Schreibpapieres sofort gebläut wird, wenn man mit einem Glasstab, welcher mit der Diazoflüssigkeit benetzt ist, von der trockenen Stelle des Papierstreifens zur befeuchteten hinüberfährt. Die Blaufärbung muss unmittelbar nach der Berührung mit der zu prüfenden Diazolösung auftreten, anderenfalls fehlt es noch an Nitrit. Auf diese Weise gelingt es mit einiger Uebung leicht das Acet-p-phenylendiamin genauestens in sein Diazoniumsalz überzuführen. Die Fehlerquellen betragen nur $^1/_{10}$—$^1/_5$ %.

Dasselbe „Titrationsverfahren“ wendet man an bei allen anderen Aminen ähnlicher Art.

Handelt es sich dagegen um die Diazotirung von solchen Aminen, welche besonders geneigt sind zur Bildung von Diazoamido- oder Amidoazoverbindungen: $A.n=n.NH.A$ bezw. $A.n=n.A.NH_2$, so empfiehlt es sich, die alkalisch reagirende Nitritflüssigkeit schwach mit Mineralsäure anzusäuern. Zu dem Zweck kühlt man ihre Lösung gut ab und lässt dann unter gleichzeitigem tüchtigen Rühren eine kleine Menge Salzsäure durch ein Glasrohr auf den Boden des Behälters laufen, damit die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure sich in der darüber stehenden kalten Flüssigkeit löse. Würde man die Mineralsäure einfach auf die Oberfläche der Nitritlösung giessen, so ist ein Entweichen salpetrigsaurer Dämpfe kaum ver-

meidbar, während nach obiger Methode, namentlich bei guter Kühlung, jegliche Verluste ausgeschlossen sind, die Lösung also auch hier zur Titration der zu diazotirenden Amine benutzt werden kann. Mit einer so vorbereiteten Nitritlösung kann man das sonst so empfindliche Anilin selbst dann glatt in seine Diazobenzolverbindung überführen, wenn nur etwa 10 $^0/_0$ an überschüssiger Mineralsäure in seiner sauren wässrigen Lösung vorhanden sind. Würde man unter sonst gleichen Bedingungen die alkalisch reagirende Nitritlösung anwenden, so lässt sich die Bildung von Diazoamidobenzol nur dann vermeiden, wenn man unter heftigem Rühren die Lösung des salpetrigsauren Natrons sehr langsam und in feinstem Strahle einlaufen lässt. Und trotzdem lässt das Endresultat, namentlich bei knappem Säureüberschuss, häufig zu wünschen übrig.

Noch auffallender als bei der Diazotirung des Anilins sind die Resultate, welche man bei der Diazotirung des 1. Naphtylamins erhält. Bekanntlich scheidet sich aus der wässrigen Lösung des salzsauren 1. Naphtylamins, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, auf Salzsäurezusatz wiederum Naphtylaminchlorhydrat aus, und in diesem Verhalten ist dann namentlich der Grund zu suchen, dass zulaufende alkalisch reagirende Nitritlösung eine grosse Menge des entstehenden Diazo. 1. Naphtylamins im nächsten Augenblick zum Zusammenschluss mit noch unangegriffener Base veranlasst. Es bildet sich also in dem Falle immer Amidoazonaphtalin: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. Das Auftreten dieses Körpers wird dagegen fast vollkommen vermieden, wenn man eine freie salpetrige Säure enthaltende Nitritlösung zur Diazotirung anwendet.

Und endlich: Handelt es sich um die Diazotirung solcher aromatischer Amidosulfosäuren, die an sich in verdünnter Säure schwer löslich sind, wie z. B. die Naphtionsäure, und deshalb dem einwirkenden Nitrit nach dieser Richtung hin Widerstand entgegensetzen, so fügt man von vornherein die durch Vorversuche bestimmte nothwendige Menge Natriumnitrit der wässrigen Lösung ihrer Alkalisalze hinzu und lässt die Mischung langsam in einen Ueberschuss verdünnter Säure einlaufen. Ist die entstehende Diazoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig beständig, so vermeidet man Abkühlung, anderenfalls muss die auftretende Reactionswärme durch Eiszusatz ausgeglichen werden. Vorversuche geben leicht über die einzuhaltenden Bedingungen Aufschluss. Sind auch die entstehenden Diazoverbindungen schwer löslich, wie diejenige der genannten 1. 4. Naphtylaminsulfosäure, so ist es rathsam von vornherein bis zu 5 $^0/_0$ Nitritüberschuss hinzuzugeben, den man später ja leicht durch Filtration und Waschen des Rückstandes mit reinem Wasser entfernen kann.

Ueber die Kuppelung von Diazoverbindungen mit den „Componenten".

Lässt man aromatische Diazoverbindungen unter geeigneten Bedingungen auf aromatische „Componenten" einwirken, so entstehen Azokörper, deren Farbennüancen zwischen gelb und violett schwanken, je nach der Natur der zur Verwendung gelangenden Materialien. Noch bis vor kurzer Zeit hat man angenommen, dass, ganz allgemein, Diazokörper mit Aminen in saurer, mit Phenolen aber in alkalischer Lösung [1]) zusammengelegt werden müssten. Es hat sich neuerdings gezeigt, dass eine beträchtliche Anzahl von Componenten nicht dieser alten Anschauung entsprechend gekuppelt werden sollten, sondern dass man unter Umständen reinere Farbstoffe erhält, wenn man Ausnahmen von jener Regel macht. So z. B. legt man Phenol, Resorcin, Naphtol und gewisse Naphtolsulfosäuren am besten nicht in alkalischer, sondern in essigsaurer oder gar schwach salzsaurer Lösung zusammen, da unter diesen Bedingungen die Combinationsproducte in reinerer und einheitlicherer Form gewonnen werden, als wenn man in soda- oder gar ätzalkalischer Lösung arbeiten würde. Man sucht das Aetzalkali überhaupt möglichst zu vermeiden, seitdem man weiss, dass dadurch eine Reihe von Diazoverbindungen verhältnissmässig leicht in ihre nicht kuppelnden Isodiazokörper oder Nitrosamine umgelagert werden, deren Anwesenheit die Farbstoffausbeute natürlich entsprechend beeinträchtigt.

Im Grossen und Ganzen gelten die folgenden Combinationsregeln, an welche sich indessen eine ganze Reihe von Ausnahmen angliedern:

Handelt es sich um die Darstellung von Mono-, sec. Disazo-, gewöhnlichen Disazo- oder Trisazofarbstoffen irgend welcher Art, so kuppelt man die Diazo-, Tetrazo- oder Hexazoverbindungen mit Aminen, Amidosulfosäuren, Phenolen oder Naphtolen in essig- oder schwach salzsaurer Lösung, mit Phenol- oder Naphtolsulfosäuren in sodaalkalischer, mit Phenolcarbonsäuren in sodaätzalkalischer und Amidooxydverbindungen, je nach dem zu erreichenden Zweck, entweder in durchaus saurer oder aber in durchaus ätzalkalischer oder stark sodaalkalischer Lösung. Nur bei der Herstellung von Farbstoffen höherer Ordnung lassen sich die Combinationen mit Amidosulfosäuren vortheilhaft auch in soda-alkalischer Lösung bewerkstelligen.

Primäre Diazofarbstoffe werden unter allen Umständen am besten so dargestellt, dass man zunächst ein Molecül der Diazoverbindung auf ein Molecül der geeigneten Oxy-, Dioxy-, Diamido- oder Amidooxykörper in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung einwirken lässt und das zweite Molecül

1) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers IV, 2. 133.

dann in ätz- oder sodaalkalischer, seltener in essigsaurer Flüssigkeit mit dem bereits fertig gebildeten primären Monoazofarbstoff zusammenbringt.

Im allgemeinen tritt die Azogruppe bei den Phenolen, 1.Naphtol, 1.Naphtylamin, deren Sulfo- und einigen Carbonsäuren in die 4. Stellung zur auxochromen Gruppe, falls dieselbe nicht besetzt ist, oder die Sulfogruppe sich nicht in 3. befindet; denn dann tritt sie meistens in die 2. Stellung. Während für die Säure- oder Alkalibeständigkeit das Eintreten der Azogruppe in die letztere, d. h. in ortho-Stellung zur auxochromen OH- oder NH_2-molecül, von besonderer Wichtigkeit ist, lassen sich hingegen die Amidogruppen der Componenten, mit Ausnahme des Amidoazotoluols und einige Homologen, nur dann in ihre Diazoverbindungen überführen, wenn sie in 4. oder para-Stellung zu dem eingetretenen n = n stehen. Diese Regel ist von Wichtigkeit, wenn es sich um die Bildung secundärer Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe handelt. Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, orthoazoständige Amidogruppen dieser Reihe zu diazotiren, so liegt darin ein weiterer indirecter Beweis dafür, dass solche Farbstoffe nicht als Azo-, sondern als Hydrazinabkömmlinge aufzufassen sind.

Bei den Amidonaphtolcombinationen liegt die Sache ähnlich; dazu kommt aber, dass das NH_2 äusserst leicht diazotirbar ist, wenn die Azogruppe nicht im gleichen, sondern in dem andern Benzolkern des Naphtalines sich befindet, d. h. wenn die Kuppelung der Diazoverbindung mit dem „ungleich kernständigen Amidonaphtol“ in alkalischer Lösung stattgefunden hatte, wobei dann die OHgruppe in erster Linie platzanweisend wirken kann. Man kennt indessen auch solche heteroauxochromen Componenten, wie z. B. die 1.8.Amidonaphtol.4.sulfosäure, bei denen die Azogruppe in schwach saurer Lösung, ausser in den amidoständigen, auch noch in den hydroxylständigen Kern des Naphtalin tritt, und sich dann selbstverständlich ebenso verhält, als hätte die Zusammenlegung in durchaus alkalischer Lösung stattgefunden. Im Grossen und Ganzen ist man über die Stellungsverhältnisse orientirt; eingehendere und zusammenfassende wissenschaftliche Arbeiten fehlen über die complicirteren Fälle — grundlegende Anschauungen sind zerstreut in den durchgearbeiteten deutschen Patenten.

Nomenclatur der Azofarbstoffe.

Wohl auf keinem Gebiete der Chemie herrscht eine derartige Verwirrung in der Bezeichnung der Individuen, wie auf demjenigen der Azofarbstoffe. Der Grund ist in der ungeheuren Mannigfaltigkeit der Combinationen

zu suchen und in dem Umstande, dass erst das letzte Jahrzehnt Repräsentanten der complicirten Formen gebracht hat, während die einfacher zusammengesetzten schon seit dem Ende der 50er Jahre bekannt und benannt worden sind. Es ist heute geradezu unmöglich nach dem alten und mannigfachen Benennungsprincipien zu verfahren, ohne Verwirrung anzurichten. [1]) Ein Name muss auf diesem Gebiet zu gleicher Zeit die Bildung erkennen lassen, wenn er nicht vollkommen seinen Werth verlieren soll.

Wir unterscheiden scharf zwischen „Diazoverbindungen“ und „Componenten“, indem wir letztere Bezeichnung nur für jene Körper gebrauchen, welche die Fähigkeit besitzen, mit Diazoverbindungen zu Azocombinationen zusammen zu treten. Ihre auxochromen Gruppen müssen dabei alle als solche oder in ihrer chinoïden Form erhalten bleiben.

Sowohl die diazotirbaren substituirten Basen, als auch die entsprechenden Componenten sollen, soweit irgend thunlich, ihrer Constitution gemäss bezeichnet werden, wobei die Kohlenwasserstoffatome des Benzolringes mit 1 — 6, diejenigen des Naphtalins mit 1 — 8 bezeichnet werden:

Nur dort, wo sich Trivialnamen vollkommen eingebürgert haben und allgemein bekannt sind, werden sie gebraucht, wie z. B. Anilin für 1 . Amidobenzol, 1 . und 2 . Naphtylamin für 1 . und 2 . Amidonaphtalin, p-Sulfanilsäure für 1 . Amidobenzol . 4 . sulfosäure, Salicylsäure für 1 . Hydroxybenzol . 2 . carbonsäure, Resorcin für 1 . 3 . Dioxybenzol u. s. w., während hingegen Körper wie Bayer's Naphtol- oder Croceïnsalz immer mit dem präcisen Ausdruck 2 . Naphtol . 8 . slfs., R-Salz mit 2 . N'ol. 3 . 6 . disulfonsäure, Gamma-Säure mit 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure, I-säure mit 2 . 5 . Amidonaphtol . 7 . sulfosäure u. s. w. u. s. w. bezeichnet werden, sofern das nicht gegen den Text der Patentansprüche verstösst. Componenten, deren Constitution nicht mit Sicherheit erforscht sind, erhalten den ihnen von den Erfindern beigelegten Namen, das alles in der Erwägung, dass die ge-

---

1) Ber. 11, 2192; Ber. 13, 2023: Heumann, zur Nomenclatur einiger Azoverbindungen; Ber. 15, 23: O. Wallach, Zur Geschichte der Azofarbstoffe; Ber. 15, 813: K. Heumann, Die Nomenclatur complicirter Azoverbindungen; Gust. Schultze, Chem. d. Steinkohlentheers II. Aufl. 2. 140; Aug. Béhal: Thèse: Composés azoïqnes, Paris, Georges Carré 1889; Leon Lefèvre, Les matières colorantes. I. p. 133 ff.; System.

ringsten Abweichungen von den aufgestellten Regeln auf diesem an Arten, Sippen und verschiedenen Individuen so reichen Gebiet zu Ungenauigkeiten oder Unklarheiten Anlass geben müssen.

Schon in der Einleitung zur „Systematik“ ist (pag. 2) auf den Wirrwarr der Bezeichnungen hingewiesen worden. Besondere Vorschläge zur Klärung haben Wallach (Ber. 15, 22 und 2812), Heumann (Ber. 13, 2023 und 15, 813), Gust. Schultz (Chem. d. Steink. II. 2, 142) gemacht; sie reichen indessen nicht aus, wenn es sich um die Unzweideutigkeit in der Bezeichnung von Repräsentanten höherer Ordnung handelt, und sind von Autoren selbständiger Untersuchungen, von Verfassern der Lehrbücher oder in der Patentlitteratur, bez. vom Patentamte nicht consequent genug durchgeführt. Um nur ein Beispiel anzuführen verweise ich auf die Benennungen einiger Azo combinationen in der neuesten 3. Auflage von Nietzkis Chemie der organ. Farbstoffe. Die Verbindung: „$C_6H_5 . n = n . C_6H_4 . n = n . C_6H_3(NH_2)_2$“ heisst: Benzolazobenzol-Azo-Phenylendiamin, $C_6H_5 . n = n . C_6H_4 . n = n . C_7H_5(NH_2)_2$: Benzolazobenzol azo-Toluylendiamin und $C_6H_5 . n = n . C_6H_4 . n = n . C_7H_6 . OH$: Benzolazobenzol-Azo parakresol, eine Inconsequenz, die für den herrschenden Zustand durchaus bezeichnend ist. Namen allein sind zu einer exacten Nomenclatur nicht ausreichend, es müssen Zeichen zu Hülfe genommen werden, die entstehende Zweifel unbedingt zu heben im Stande sind, und als solche wurde in der Systematik die Klammerung eingeführt.

Noch einmal sollen hier, in Form getrennter Sätze, ausführlich die Principien einer rationellen Nomenclatur auseinander gesetzt werden.

1) Zum Zeichen, dass eine Base in ihre Diazoverbindung umgewandelt und mit einem Componenten gekuppelt worden ist, setzt man ihren Eigennamen mitsammt der Silbe -azo in eine Klammer; also: [Anilin-azo] anstatt Benzol-azo-, Phenylazo-, Anilin-azo- u. s. w. und fügt den Namen des Componenten in möglichst präcisem oder bekanntem Ausdruck an: [Anilin-azo] 1 . 3 . Dioxybenzol oder [Anilin-azo] Resorcin.

2) Zum Zeichen, dass die diazotirte Base und der Component der Benzol- bez. der Naphtalinreihe angehören, setzt man beiden ein kleines b oder n voran: [b . Anilin-azo] b . 1 . 3 . Dioxybenzol.

3) Durch den Diazotirungsvorgang nicht veränderte „auxochromen“ Gruppen: OH oder NH_2 werden dem betreffenden Namen angehängt: [b . Anilin-azo] b . 1 . 3 . Dioxybenzol . (OH_2) oder [auxo. b . p-Anisidin . O . CH_3 . azo] b . 1 . 3 . Dioxybenzol . $(OH)_2$. (Syst. I. 19.)

4) Vermag ein Component noch ein zweites Diazomolecül in sich aufzunehmen, so wird dies durch ein hinter b oder n eingeschobenes kleines

pr. (primär) angedeutet, so dass also nun definitiv die Combination aus 1 Molecül Diazobenzol und 1 Molecül Resorcin zu bezeichnen wäre als: [b. Anilin-azo] b. pr. 1. 3. Dioxybenzol. $(OH)_2$, oder diejenige aus der Diazoverbindung von p-Anisidin mit m-Phenylendiamin: [auxo. b. p-Anisidin. (O. CH_3) -azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$.

5) Lässt sich ein Azofarbstoff mit freier auxochromer Amidogruppe im Componenten in eine Diazoverbindung umwandeln, so wird das durch ein ihr unmittelbar angehängtes db (diazotirbar) angedeutet; im Uebrigen gelten bei weiterer Combination dieselben schon genannten Grundsätze: Man fügt die Silbe azo an Stelle von NH_2 bei, schliesst das Ganze in eine zweite Klammer ein und zwar zum Unterschied von der erstmaligen Diazotirung in eine geschweifte. Ginge das nochmals ebenso weiter, so nimmt man eine runde. Beispiele: [n. 2. Naphtylamin. 6. 8. disulfosäure-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db; daraus { [n. 2. Naphtylamin. 6. 8. disulfosäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } auxo. n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs. NH_2. OH. db, und weiter dann etwa zu: ({ [n. 2. Naphtylamin. 6. 8. dislfs.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } auxo. n. 2. Amidonaphtol. OH. -azo) b. pr. Resorcin. $(OH)_2$.

6) Geht ein Diamin mit zwei freien Amidogruppen durch Behandlung mit Nitrit in eine Tetrazoverbindung über, die mit zwei gleichen Componenten zusammengelegt worden ist, so stellt man dem Namen der Base die Silben azo vor und nach, schliesst das Ganze in eine eckige Klammer ein, verfährt im Uebrigen wie oben, und ordnet das Ganze möglichst symmetrisch an: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH. oder b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. oder n. 1. Naphtylamin. NH_2. db [azo-Benzidindisulfosäure-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db.

7) Sind die beiden Componentenmolecüle, welche mit der Tetrazoverbindnng zusammengelegt werden sollen, ungleich, so stellt man das zuerst gekuppelte vorne, das mit dem „Zwischenkörper" combinirte hinten hin. Es ist also wohl zu unterscheiden, gemäss ihrer Bildung, zwischen: b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ [azo-Monomethylbenzidin-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db und dem Product: n. 1. Naphtylamin. NH_2. db [azo-Monomethylbenzidin-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$.

8) Ist ein schlechthinniger Disazofarbstoff auf die Weise gebildet, dass eine act. Combination (Syst. S. 19) diazotirt und combinirt wurde, so lässt sich das folgendermassen andeuten: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. Naphtolsulfosäure. OH geht über etwa in: n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure. NH_2 { [azo-p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. Naphtolsulfosäure. OH }.

Trotzdem n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2 vorne an steht, kann durch die eingeschaltete geschwungene Klammerung kein Zweifel sein, dass es erst in letzter Linie d. h. als Endglied in das Molecül eingefügt worden ist.

9) Ist ein schlechthinniger Disazofarbstoff diazotirbar, so kommt das der Diazotirung unterworfene Gesammtmolecül in eine neue Klammer; der Component findet natürlich neben dem angefügten azo seinen Platz: n . 2 . Naphtol . OH {azo . auxo. n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH} wohl zu unterscheiden in seiner Entstehungsweise von {n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . NH_2 [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . OH . azo} n . 2 . Naphtol . OH.

10) Nicht diazotirbare Amidogruppen im Componenten werden gekennzeichnet durch ein angehängtes kleines: ind. (indifferent): [b . p-Amidobenzolsulfosäure-azo] n . 2 . Naphtylamin . NH_2 . ind.

11) Für diejenigen gekuppelten Amidonaphtolsulfosäuren, deren auxochrome Gruppen in den verschiedenen Kernen des Naphtalinmolecüls stehen, hat das angehängte db. bez.: ind. noch eine weitere Bedeutung: kuppelt man Diazoverbindungen mit genannten Componenten, so tritt die Azogruppe fast immer neben die Amidogruppe, falls die Lösung stark essigsauer oder salzsauer ist. Dabei tritt wahrscheinlich Hydrazonumlagerung ein, weshalb denn auch ein solcher Körper nicht weiter nach dieser Richtung hin diazotirt werden kann. Das hinzugefügte: ind. lässt also von vorneherein auf saure Combination schliessen. Arbeitet man dagegen in stark sodaalkalischer Lösung, so tritt die Azogruppe der einwirkenden Diazoverbindung neben die OHgruppe der Amidonaphtolsulfosäure. Die NH_2gruppe wird, als im anderen Kerne stehend, dadurch meistens nicht beeinflusst, sie ist diazotirbar, und so lässt dann umgekehrt ein: db. auf alkalische Combination schliessen.

Dem Gesagten zufolge wird man also aus der Bezeichnung b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ (azo- n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . OH {[azo-p-Phenylendiamin-azo] n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs . NH_2 . OH . ind.}) nachstehendes herauslesen können: Bei der Bereitung des Farbstoffes ist man ausgegangen vom inactiven acet- oder Nitro-para-phenylendiamin. Seine Diazoverbindung wurde in saurer Lösung gekuppelt mit einem Molecül 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure, nun die inact. Gruppe des p-Phenylendiamins in die active verwandelt, und diese in die Diazogruppe übergeführt: {[n = n . p-Phenylendiamin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH . ind.}; die so erhaltene Substanz ist dann zusammengelegt worden in alkalischer Lösung mit 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure, der neue Disazofarbstoff wiederum diazotirt, und schliesslich mit Resorcin combinirt

worden. Der Theorie zufolge sollte das Gesammtmolecül fähig sein, in dem Molecül des Resorcins noch eine weitere Diazoverbindung aufzunehmen.

12) Bei den einfachen primären Disazofarbstoffen, welche entstehen durch aufeinanderfolgende Einwirkung irgend welcher Diazoverbindungen auf primäre Componenten, schreibt man die zuerst einwirkenden Diazoverbindungen, wenn möglich, auf die rechte Seite, sonst ist die Klammerung entscheidend. [b. Anilin-p-sulfosäure-azo] b. pr. 1. 3. Dioxybenzol. $(OH)_2$ [azo. n. 1. Naphtylamin] heisst, dass zunächst ein Molecül Diazobenzol auf Resorcin, und erst in zweiter Linie ein Molecül 1. Diazonaphtalin auf ein Molecül des gebildeten prim. Monoazofarbstoffes eingewirkt haben, während: [n. 1. Naphtylamin-azo] b. pr. 1. 3. Dioxybenzol. $(OH)_2$ [azo. b. Anilin-p-sulfosäure] die umgekehrte Reihenfolge der Reactionen andeutet.

13) Bei complicirten zusammengesetzten primären Disazofarbstoffen gelten die gleichen oben aufgestellten Regeln. Ohne Beachtung der Klammerung ist die Bildungsweise nicht ersichtlich. [n. 1. Naphtylamin-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 4. sulfosäure. NH_2. OH. ind. {[azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH} kann nicht missverstanden werden. Da [n. 1. Naphtylamin-azo] in eckigen Klammern zur linken Seite vor dem Namen des n. primären Componenten steht, so ist damit ausgedrückt, dass diese Diazoverbindung in erster Linie in saurer Lösung auf ihn einwirkte unter Bildung der Combination: [n. 1. N'amin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. NH_2. OH. ind. Erst in zweiter Linie, weil rechts stehend, gelangte dann der „Zwischenkörper“, aus einem Molecül Tetrazobenzidin und einem Molecül Salicylsäure hergestellt, zur Reaktion.

Wohl unterschieden ist der stellungsisomere Körper: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 4. sulfosäure. NH_2. OH {azo. n. 1. N'amin}: Das aus einem Molecül Benzidin und einem Molecül Salicylsäure hergestellte Zwischenproduct b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidinazo] giebt, in saurer Lösung mit 1. 8. Amidon'ol. 4. Sulfosäure combinirt, den gewöhnlichen gemischten (aa) Disazofarbstoff: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. NH_2. OH. ind. und erst, wenn man auf ihn ein Molecül diazotirtes 1. Naphtylamin einwirken lässt, das dann die geschweifte Umklammerung erhält, kommt man zum gewünschten Endresultat.

Verfährt man strenge nach den vorstehenden Sätzen, so erhält man durch den Namen einer Verbindung, selbst wenn sie den uns bekannten complicirtesten Combinationen zuzuzählen ist, auch zugleich die genaueste Mit-

theilung über ihre Darstellungsweise und selbst über ihre Constitution, wenn man diesbezüglich die Sätze des folgenden Kapitels berücksichtigt.

Stellung der Azo- zu den auxochromen OH- oder NH_2gruppen des „Componenten". [1])

Legt man Diazoverbindungen mit Componenten unter geeigneten Bedingungen zu Azofarbstoffen zusammen, so treten die Azogruppen in letzter Linie stets mit ganz bestimmten aromatischen Kohlenstoffatomen desselben in Verbindung. Entscheidend für ihren Eintritt sind vor allem die auxochromen NH_2 und OH, und weiterhin erst die anderen substituirten Gruppen. Als allgemeine Regel gilt der Satz: Azogruppen treten nicht in meta-, nur in para- und ortho-Stellung zur auxochromen Gruppe.

Unter welchen Bedingungen die ortho-, wann die para-Stellung bevorzugt wird, ergeben die folgenden speciellen Erörterungen.

Combinirt man Diazoverbindungen in essigsaurer Lösung mit Aminen der Benzolreihe, deren Parastellung nicht besetzt ist, so lassen sich die zunächst entstehenden Diazoamidoverbindungen in para-Amidoazokörper umlagern. Ist dagegen die Parastellung besetzt, die Orthostellung aber frei, so tritt bei der Umlagerung die Azogruppe hierher.

Dieselben Regeln gelten unter gleichen Umständen für Phenol und seine Kernsubstitutionsproducte. Legt man indessen in ätzalkalischer Lösung zusammen, so entsteht, wenn möglich, neben dem Paraproduct in den meisten Fällen zu gleicher Zeit eine geringe Menge der Orthoazoverbindung neben primären Disazocombinationen.

1. Naphtylamin und 1. Naphtol geben, sauer gekuppelt, ausschliesslich Paraazokörper, 2. Naphtylamin und 2. Naphtol dagegen Verbindungen, in denen die n = n gruppe in der benachbarten Alphastellung sich befindet.

Lässt man auf parasubstituirte 1. Naphtylaminderivate, z. B. 1.4. Naphtylaminsulfosäure Diazoverbindungen in saurer Lösung einwirken, so entstehen in den meisten Fällen zunächst Diazoamidoverbindungen, die unter unveränderten Bedingungen nach einiger Zeit sich von selbst in die Orthoazofarbstoffe umlagern; befindet sich die Sulfogruppe in Stellung 3, so tritt die Azogruppe, ohne Bildung des Zwischenkörpers, an das zweite

---

1) Vergl. Griess: Ber. 10, 525; 15, 2183; Noelting und Grandmugin: Ber. 15, 1592, 1597, 1601; Noelting und Witt: Bull. de la Soc. chim. de Mulhouse 1885, 156; Witt: Ber. 19, 1719; Léon Lefèvre: Les matières colorantes, T. I, p. 92 ff.; Gattermann und Schultze: B. 30, 50—55; Gust. Schultz: Chem. d. Steinkohlentheers. II. 2, 136 u. s. w.

Kohlenstoffatom und nicht an das vierte; befindet sie sich in 2, so tritt wiederum das n = n an 4. Steht die Sulfogruppe in 5, so übt sie dieselbe Wirkung wie die in 3 stehende aus, d. h. man erhält Orthoazoverbindungen, während die 6, 7 und 8 Substitutionsproducte keinen Einfluss mehr auf die eintretende Azogruppe ausüben: sie geht an Kohlenstoff 4. Bemerkenswerth ist indessen, dass sich die letztgenannte Verbindung, ebenso wie alle anderen Orthoamidoazonaphtalincombinationen, verhält, nämlich durch Einwirkung von Nitrit nicht in einen Diazoazokörper übergeführt werden kann. Befinden sich Sulfogruppen in 2 und 4, so lassen sich diese 1. Naphtylaminderivate meist nicht mit Diazokörpern zusammenlegen.

2. Naphtylamin liefert in saurer Lösung combinirt, ohne Bildung eines Zwischenkörpers (Diazoamido-), glatt 2.1. Amidoazoverbindungen, ebenso verläuft die Reaction, wenn sich Sulfogruppen in 3, 4, 5, 6 und 7 befinden, während sie sich weit schwieriger bewerkstelligen lässt, wenn solche in 1 und 8 stehen. In diesen Fällen scheint sich zunächst Diazoamidoverbindung zu bilden, die, je nach der Natur des einwirkenden Diazokörpers, schneller oder langsamer, oft erst nach Verlauf mehrerer Wochen, in den eigentlichen Amidoazofarbstoff übergeht.

1. und 2. Naphtol und ihre Substitutionsproducte verhalten sich bei ihrer Combination mit Diazoverbindungen in ganz schwach essigsaurer, neutraler oder sodaalkalischer Lösung analog den Naphtylaminkörpern. Nur das 1. Naphtol bildet, ätzalkalisch zusammengelegt, neben der Paraverbindung in geringer Menge Orthoazo- und primäre Disazocombinationen.

Diamido-, Dioxy- (isoauxochrome Componenten) und Amidooxynaphtaline (heteroauxochrome Componenten) werden unter allen Umständen, falls Monoazofarbstoffe gebildet werden sollen, in essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung combinirt. 1.5. und 1.8. Diamido- oder Dioxynaphtalin bilden Para-, 2.6. und 2.7. Orthoderivate und 2.8 in alkalischer Lösung Para- und in saurer Lösung Orthoazokörper.

Die am häufigsten vorkommenden Sulfosäuren der Diamido-, Dioxy- und Amidooxynaphtaline verhalten sich folgendermaassen: 1.8. Diamido. 4. sulfosäure liefert sauer combinirt eine Verbindung, in der sich das n = n in 7 befindet, bei 1.8. Diamido. 3.6. disulfosäure tritt es in 2 bez. 7 und ebenso verhalten sich die entsprechenden Derivate des Dioxynaphtalins. 1.8. Amidonaphtol. 4. sulfosäure ergiebt unter gleichen Combinationsbedingungen neben der 2. azo- nicht unbeträchtliche Mengen der 7. azoverbindung, während in sodaalkalischer Lösung sich das Verhältniss der entstehenden Monoazofarbstoffe umkehrt, daneben aber auch die Bildung von Disazokörpern unvermeidlich ist. Aehnlich verhält sich die 1.8. Amido-

naphtol . 5 . sulfosäure. In saurer Lösung tritt die Azogruppe in die 4., und nur in untergeordneter Menge in die 7. Stellung, während sie bei alkalischer Kuppelung in 7, daneben auch an Kohlenstoffatom 2. geht, und überdies sich Disazoverbindungen bilden. Indessen gehen die genannten Nebenreactionen weniger auffallend vor sich als bei der vorhergenannten Sulfosäure.

Kuppelt man die heteroauxochromen primären Componenten: 1 . 8-3 . 6.; 2 . 8 . - 6.; 2 . 5 . -7., oder 1 . 5 . -7. Amidonaphtolsulfosäuren in saurer Lösung mit Diazoverbindungen, so wirkt die Amidogruppe platzanweisend: es entstehen Orthoamidoazokörper, die nicht weiter diazotirt werden können; legt man dagegen in alkalischer Flüssigkeit zusammen, so übt die OHgruppe ihre Wirkung aus: es bilden sich Orthooxyazocombinationen, die der unbeeinflussten NH_2 wegen in Diazoorthooxyazoverbindungen übergeführt werden können.

Allgemeine Färbeeigenschaften der Azofarbstoffe.

In Hinsicht auf die tinctoriellen Eigenschaften theilen wir die Azofarbstoffe in die folgenden Gruppen:

1. **Pigmentfarbstoffe** sind in viel Wasser ganz unlösliche Verbindungen, die deshalb nicht zum directen Färben von Wolle, Baumwolle oder Textilwaaren gebraucht werden können. Sie enthalten naturgemäss auxochrome, fast niemals dagegen Sulfogruppen. Die basische oder saure Natur der OH oder NH_2 ist in dem Maasse abgeschwächt, dass die durch geeignete Behandlung etwa doch gebildeten Salze durch genügend Wasser dissociirt werden. Man gebraucht die Pigmentfarbstoffe zur Lackfabrikation, zum Färben von Seifen, Fetten, Paraffinen und zur Herstellung von Druckfarben. Von besonderer Wichtigkeit sind die auf der vegetabilischen Faser hergestellten wasserunlöslichen Combinationen: [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . 2 . Naphtol . OH (p-Nitranilinroth, Nitrosaminroth, Azophorroth), n . 2 . Naphtol . OH [azo-Dianisidin-azo] n . 2 . Naphtol . OH (Dianisidinblau) und Aehnliches geworden. Sie werden erzeugt, indem man, mit oder ohne Verdickung, den Componenten gleichmässig auf das Gewebe klotzt und nun die geeignete Diazoverbindung aufdruckt oder, zur Erzeugung von Unifärbungen, durch seine verdünnt wässrige Lösung passieren lässt.

2. **Basische Farbstoffe.** Hierher gehören alle Combinationen, deren im Molecül vorhandene auxochrome NH_2gruppen so starke Basicität besitzen, dass das mit Mineralsäuren gebildete einsäurige Salz durch Wasser nicht zerlegt wird, wie bei den Vesuvinen und Chrysoïdinen. Sie dienen zum

Färben gebeizter Baumwolle, hin und wieder auch zum Ueberfärben von Geweben, die mit geeigneten substantiven Farbstoffen vorgefärbt waren. Ausserdem finden sie vielseitige Verwendung zum Färben und Nüanciren von Lederwaaren.

3. **Saure Wollfarbstoffe.** Die Zahl der sauren Wollfarbstoffe ist eine ganz besonders grosse und noch täglich im Wachsen begriffene. Man versteht darunter diejenigen Azoverbindungen, welche ein oder mehrere (SO_3H) Sulfogruppen, seltener Carboxyl im Molecül haben, deren Alkalisalze wasserlöslich sind, und die in neutraler oder saurer Lösung ungebeizte animalische Faser anfärben. Die guten Repräsentanten dieser Gruppe hinterlassen beim Ausfärben ein vollkommen ungefärbtes Bad, d. h.: der Farbstoff wird während des Färbeprocesses vollständig auf der Faser niedergeschlagen. Sie werden in ungeheuren Quantitäten nicht nur zum Färben, sondern auch zum Wolldruck verbraucht, da sie sich durch Billigkeit, Schönheit, Echtheit und einfache Anwendungsweise auszeichnen.

4. **Substantive** oder **Baumwollfarbstoffe** sind Azoverbindungen, die sich, rein chemisch, zunächst dadurch charakterisiren, dass sie sich von Paradiaminen ableiten. Die ersten brauchbaren Repräsentanten wurden von Otto N. Witt und von Böttiger dargestellt. Sie sind ganz allgemein charakterisirt durch die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade wasch- und seifenecht anzufärben. Einzelne dieser Farbstoffe werden auch zum Baumwolldruck und zum Färben von Wolle verwendet, wobei man in letzterem Falle meistens im neutralen oder weinsteinpräparathaltigen Bade ausfärbt. Die so erzeugten Wollfärbungen zeigen grösstentheils eine recht gute Walkechtheit. Auch hier ist die Zahl der verschiedenartigen substantiven Verbindungen eine besonders grosse, und der Verbrauch ein ganz enormer, nicht nur wegen der Einfachheit der Anwendung, sondern auch deshalb, weil sie in allen möglichen Nüancen, vom reinsten Gelb bis zum dunkelsten Violett und Schwarz, hergestellt und in den Handel gebracht werden.

5. **Metallbeizenfarbstoffe** sind solche Azocombinationen, welche sich mit Chrom-, Eisen- und Aluminiumverbindungen zu unlöslichen Farblacken umsetzen. Sie enthalten im Molecül gewöhnlich zwei benachbarte oder in Peristellung befindliche OHgruppen, oder nur ein OH und ein dem zweiten OH gleichständiges Carboxyl. Zu ihrer Fabrikation werden namentlich verwandt: Salicylsäure und ihre Abkömmlinge, 1.8 und 1.2. Dioxynaphtalin und seine Sulfosäuren. Man bedient sich ihrer häufig dann, wenn es sich um die Herstellung besonders walkechter Färbungen handelt, ausserdem aber werden sie auch in der Baumwolldruckerei zur Erzeugung echter

Muster benutzt. Ein Theil der Metallbeizenfarbstoffe dient indessen auch zum Färben ungebeizter Waare, die sich dann wiederum durch nachträgliche Behandlung mit geeigneten Chrom- oder Eisenverbindungen in Farblacke bez. dunkle Oxydationsproducte verwandeln lassen.

Untersuchungsmethoden der Azofarbstoffe.

Selbstverständlich können alle einzelnen Verfahren zur Erkennung specieller Farbstoffe hier nicht angeführt werden. Sie bilden eine ganze Wissenschaft, die man sich einzig und allein durch reiche praktische Erfahrungen und Uebungen zu eigen machen kann. Es sollen deshalb auch nur die Umrisse der Methoden gekennzeichnet werden, deren man sich bedient, um unbekannte Azofarbstoffe, wie sie dem Farbentechniker so häufig unter die Hände kommen, zu klassificiren, vollkommen abgesehen von der noch weit complicirteren Untersuchungsart gefärbter Muster und Müsterchen, von denen oft quadratcentimetergrosse Stücke zur Ausführung einer detaillirten Untersuchung genügen müssen.

Ganz allgemein erkennt man Azofarbstoffe leicht an ihrer vollkommenen Spaltbarkeit zu meist ungefärbten Körpern, wenn man ihre sauren, neutralen, oder alkalischen Lösungen mit Reductionsmitteln behandelt. Beachtenswerth sind die Combinationen, hergestellt aus diazotirtem Fuchsin und seinen Homologen, aus Safraninen und aus Primulinen in Verbindung mit geeigneten Componenten, da bei der Reduction derartiger Azokörper die gefärbte Grundsubstanz in der Reductionsflüssigkeit erscheint und häufig zu Irrungen Anlass geben kann. In den einfachsten Fällen verläuft die Spaltung im Sinne folgender Gleichung: $[A . n = n] R + 2H_2 = A . nH_2 + R . nH_2$; d. h. es bildet sich das vormals in eine Diazoverbindung verwandelte Amin zurück, während der Component eine Amidogruppe mehr enthält als vor der Kuppelung.

Vor allem hat man festzustellen, ob ein einheitlicher Farbstoff oder ein Gemisch mehrerer vorliegt. Das geschieht, indem man zunächst ein etwa 25 cm lang und breites Stück Filtrirpapier auf eine gut gereinigte Glasplatte legt, und es dann mit Wasser (bei spritlöslichen Substanzen mit Alkohol) derartig befeuchtet, dass bei senkrechter Stellung des Glases kein Abtropfen der Flüssigkeit stattfindet. Im anderen Falle nimmt man durch Abtrocknen den Ueberschuss von Feuchtigkeit fort. Ueber das feuchte Filtrirpapier bläst man nun heftig, aus einer Entfernung von etwa 40 cm, eine schwache Messerspitze des zu untersuchenden Farbstoffes;

die einzelnen Partikelchen bleiben haften und lösen sich zum Theil auf. Nach kurzer Zeit kann man in vielen Fällen deutlich auf dem stark gefleckten Papier ersehen, ob man es mit einer Farbstoffmischung oder mit einer einheitlichen Substanz zu thun hat. Das geübte Auge erkennt bei dieser einfachen Untersuchungsmethode schon manches, woran ein anderes achtlos vorübergeht, da hier feinere Nüancenunterschiede schon eine grosse Rolle spielen. So z. B. sind eine Reihe rother Azofarbstoffe hergestellt durch bestimmte Mischungen anderer typgerecht rothfärbender Combinationen, die auch auf dem Papier recht schwer von einander zu unterscheiden sind. Es wird deshalb noch eine zweite ganz ähnliche Probe angestellt, die sich von der ersten nur dadurch unterscheidet, dass man den Farbstoffstaub auf eine weite mit concentrirter Schwefelsäure 10 cm hoch gefüllte gläserne Schale bläst, die einen weissen Hinter- und Untergrund hat und sich in vollkommener Ruhelage befindet. Die Farbstoffpartikelchen lösen sich langsam in der Säure auf, indem sie zu gleicher Zeit ganz allmählich zu Boden sinken, gefärbte Striche nach zich ziehend, aus denen dann der Analytiker seine weiteren Schlüsse zieht.

Handelt es sich dann um die Trennung der Gemenge in ihre Bestandtheile, so spielt das Ausziehen der einzelnen Farbstoffe mit Wasser, verdünnter Kochsalzlösung, Natronlauge oder Mineralsäure eine hervorragende Rolle, und nun erst kann es an die Bestimmung der einheitlichen Substanzen gehen.

Eine Probeausfärbung klärt zunächst über die Nüance und, in gewisser Weise, auch über die Stellung auf, welche der Farbstoff im System einnimmt. Man ersieht leicht, ob man es mit einem Pigment-, einem basischen, sauren, substantiven oder Beizenfarbstoff zu thun hat, und weiterhin aus der Nüance, welcher Gruppe von Combinationen er zuzuzählen ist, namentlich wenn man auch auf das Verhalten der Färbungen gegen Säuren, Alkalien, Ammoniak, Chlor und schweflige Säure sein Augenmerk richtet.

Rein schematisch genommen ergiebt sich daraus folgendes: braune und gelbbraune basische Farbstoffe gehören zu den Chrysoïdinen, d. h. der Component ist irgend eins der meta-Diamine. Gelbe, orange und rothe Säurefarbstoffe sind meistens gewöhnliche Monoazokörper, deren Component den sulfurirten Phenolen oder Aminen zuzurechnen ist, einzelne, namentlich blaustichig rothe und auch auf Alaunbeize ziehende, gehören zu den secundären Farbstoffen der Benzolreihe. Die violett, blau und schwarzfärbenden ausgesprochen sauren, also nicht substantiven Combinationen, sind in ihrer überwiegenden Anzahl gewöhnliche secundäre Diazofarbstoffe der Naphtalinreihe (Syst. 69) oder n. primäre Disazofarbstoffe, die sie wiederum

leicht dadurch unterscheiden, dass eine ganz verdünnte alkalische Lösung der letzteren durch bestimmte, überschüssig hinzugefügte Diazolösungen entfärbt werden, während die entsprechend nüancirten Lösungen der secundären Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe sich dadurch nicht wesentlich ändern. Alles, was auf ungebeizte Baumwolle zieht, ist zu den schlechthinnigen Disazofarbstoffen der Benzol-, Naphtalin-, Diphenyl- oder Pseudodiphenylreihe zu rechnen. Gelbfärbende derartige Verbindungen sind gewöhnlich hergestellt durch Combination von Tetrazoverbindungen mit 2 Molecülen Salicylsäure oder seinen Homologen, oder mit einem Molecül Salicylsäure und einem Molecül Phenol oder Anisol (nachträgliche Alkylirung), orangerothe enthalten Salicylsäure und Naphtylaminsulfosäuren, rothe fast ausschliesslich 2 Molecüle der gleichen oder verschiedener Amidonaphtalinsulfosäuren, violette und blaue: Naphtol-, Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolsulfosäuren, zuweilen zu gleicher Zeit combinirt mit äquivalenten Mengen Naphtylamin und seinen Sulfosäuren.

Das sind die ersten grossen und allgemeinen Anhaltspunkte, welche sich bei einer Azofarbstoffuntersuchung ergeben.

Dann erst geht man zur speciellen analytischen Behandlung über, wobei die Reduction die Hauptrolle spielt. In den meisten Fällen gelingt die Spaltung des wasserlöslichen Azokörpers in seine Bestandtheile durch Kochen seiner neutralen Lösung mit einem Ueberschuss von Zinkstaub; lässt sie sich dadurch nicht bewerkstelligen, so reducirt man in schwach ätzalkalischer Flüssigkeit, indem man so lange das Ganze zum gelinden Sieden erhitzt, bis vollständige Entfärbung (Ausnahmen siehe oben) eingetreten ist. Nun entzieht man die nicht sulfurirte Base, wenn eine solche dem Farbstoff zu Grunde lag, der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether und fällt aus der getrockneten ätherischen Flüssigkeit ihr chlorwasserstoffsaures Salz durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure aus. Man löst es in wenig Wasser, fügt Eis und etwas Mineralsäure, dann Nitritlösung hinzu und combinirt nun in sodaalkalischer Lösung mit 2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfosäure. Entsteht eine in kaltem Wasser sich roth lösende Combination, so liegt ein Monamin der Benzol- oder Naphtalinreihe vor, tritt beim Nitritzusatz zunächst Grünfärbung und darauf starkes Schäumen auf, so hat man es mit p-Phenylendiamin, 1 . 5 . oder 1 . 4 . Naphtylendiamin zu thun. Letzteres ist übrigens auch schon an seiner grün fluorescirenden ätherischen Lösung kenntlich. Und endlich: erhält man bei der Combination mit R-salz, nach einigem Stehen und kurzem Erwärmen auf etwa 40—50° C., einen violetten oder blauen Niederschlag, welcher substantive Eigenschaften zeigt, so gehört die ausgeätherte Base der Diphenyl- oder Pseudodiphenylreihe an.

Lässt sich der Reductionsflüssigkeit durch Aether nichts entziehen, so ist das dem Farbstoff zu Grunde liegende Amin sulfurirt. In dem Falle filtrirt man die Reductionsflüssigkeit von Zinkoxyd und unverändertem Zinkstaub ab, macht ganz schwach salzsauer, dampft ein und lässt die in den meisten Fällen schwer lösliche Amidosulfosäure auskrystallisiren, oder man dampft zur Trockne und nimmt die häufig leichter löslichen Nebenproducte mit wenig angesäuertem Wasser auf. Nur durch völliges Vertrautsein mit den gesammten Eigenschaften der bekannten Amidosulfosäuren lässt sich dann weiterhin entscheiden, welche derselben vorliegt.

Steht dem Analytiker eine grössere Menge Farbstoff zur Verfügung, und handelt es sich um die Characterisirung von flüchtigen Basen, so ist es vortheilhaft, in die mit reichlich Zinkstaub versetzte wässrige Lösung einen kräftigen Dampfstrom zu leiten und die weggehenden Dämpfe zu condensiren, wobei man die zu Grunde liegende ursprüngliche, dann diazotirte und gekuppelte Base des Farbstoffes sofort in reiner Form erhält. Man äthert das Destillat aus, verjagt das Lösungsmittel und geht dann an die genauere Untersuchung des Rückstandes.

Ergiebt die Voruntersuchung, dass man es wahrscheinlich mit einem secundären Disazofarbstoff der Benzolreihe zu thun hat, so muss man ausschliesslich, oder doch, wenn irgend angängig, in neutraler Lösung reduciren, während man häufig einige Tropfen der Flüssigkeit auf Fliesspapier thut, um die Aenderung der Farbe zu beobachten. Bei einiger Uebung lässt sich die Spaltung so leiten, dass in der Hauptsache zunächst nur das letzte Glied abgetrennt wird, dass also die diazotirte Amidoazoverbindung in der Flüssigkeit bleibt, die man als Sulfosäure an deren rein gelber Farbe, als Base an der Eigenschaft erkennt, mit Mineralsäuren nach roth hin umzuschlagen. Man muss sie isoliren und besonders untersuchen.

Bei der Untersuchung von secundären Disazofarbstoffen der Naphtalinreihe verfährt man ähnlich. Während der Abspaltung des letzten Gliedes, durch vorsichtige Reduction in neutraler Lösung mittelst Zinkstaub, nimmt die violette oder blaue Flüssigkeit langsam eine orange bis orangerothe Farbe an, die auf Fliesspapier durch Betupfen mit Säure in ein lebhaftes Violett umschlägt, ein Zeichen, dass in der Flüssigkeit sich eine Amidoazoverbindung der folgenden allgemeinen Formel: $[A . n = n] 1 . C_{10}H_{20-(12+x)} . NH_2$ vorfindet. Man filtrirt nach vorherigem schnellen Abkühlen und fällt aus dem orangefarbenen Filtrat den Amidoazokörper durch Zusatz von Kochsalz und Salzsäure aus, reinigt ihn durch Umlösen und Wiederausfällen und untersucht ihn besonders.

Da die primären Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe (Syst. 60) in den allermeisten Fällen mit Hülfe von 2 Molecülen nicht sulfurirter Basen, seltener mit 1 Molecül einer sulfurirten und 1 Molecül einer unsulfurirten Base hergestellt werden, so richtet man vor allem zunächst auf den ätherlöslichen Theil der Reductionsflüssigkeit das Augenmerk. Welcher n. primare Component zu Grunde liegt, wird durch Vergleich mit Controllcombinationen herausgefunden, da für die technische Darstellung solcher Farbstoffe zur Zeit nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl in Frage kommen.

Eingehendes und systematisch Geordnetes über das Kapitel der Farbstoffuntersuchungen soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Technische Darstellung der Azofarbstoffe.

Jeder Neuanlage zur technischen Darstellung eines Azofarbstoffes muss eine, selbst die allerkleinsten Umstände berücksichtigende Ausarbeitung im Laboratorium vorausgehen. Man hat nicht nur die Lösungsverhältnisse der Ausgangsmaterialien, die Menge der zu verwendenden Säuren, des Nitrites und der Alkalien zu untersuchen, sondern man muss vor allen Dingen sein Augenmerk darauf richten, zuverlässige und schnelle Methoden herauszufinden, um die zur Verwendung gelangenden diazotirbaren Amine und die zur Kuppelung gebrauchten Componenten ihrem Wirkungswerthe nach genauestens bestimmen zu können. Des weiteren ist das Diazotirungstemperaturoptimum und dasjenige der Zusammenlegung festzustellen; man muss bestimmen, wieviel Salz beim Ausfällen des Farbstoffes nothwendig ist, bei welchem Wärmegrade es geschehen soll, ob man heiss oder kalt zu filtriren hat und wie man den Filterrückstand am geeignetsten behandelt. Denn während manche Azofarbstoffe bei vorsichtiger Ausfällung sofort typgerechte Färbungen liefern, müssen wiederum andere, im Interesse der Klarheit der Nüance, nochmals durch Umlösen und Wiederausfällen gereinigt werden. Letzteres ist übrigens im allgemeinen ein Zeichen, dass die Ausarbeitung noch zu wünschen übrig lässt, oder dass die angewandten Materialien einer erneuten Bearbeitung zu unterziehen sind. Lässt sich letzteres mit voraussichtlichem Erfolge durchführen, so ist es unter allen Umständen rathsam, sich damit so lange zu beschäftigen, bis das Endproduct ohne weiteres den zu stellenden Anforderungen entspricht, da mit der grösseren Schönheit und Reinheit eines sog. R o h f a r b s t o f f e s stets eine gesteigerte Ausbeute Hand in Hand geht.

Ferner sollte der Einfluss derjenigen Materialien untersucht werden, aus denen die zur technischen Darstellungen dienenden Behälter und Appa-

rate hergestellt sind, da die bei den Ausarbeitungen im Laboratorium dienenden Gefässe und sonstige Dinge sich meistens wesentlich von den gebräuchlichen Fabrikationseinrichtungen unterscheiden. Damit ist die Reihe der Beobachtungen aber nicht zu Ende. Es ist häufig noch von der allergrössten Wichtigkeit, zu wissen, wie und auf welchem Material das Trocknen der Farbstoffe vorgenommen werden muss, da ein hier begangener Fehler zuweilen von bedeutendem Einfluss auf die Farbnüance ist, und endlich sind die Färbmethoden und die Verwerthungsarten einer gründlichen Bearbeitung zu unterziehen, um den Consumenten mit Rath und That zur Hand gehen zu können. Erfolgreiche Concurrenz lässt sich heut zu Tage nur dann machen, wenn wissenschaftliche und technische Kenntnisse des Betriebsleiters auf höchster Stufe stehen. Der Handwerker in dem einen oder dem anderen Gebiete wird niemals im Stande sein, eine Fabrikation auf diesem so überaus mannigfaltigen Gebiete auf die Höhe der Zeit zu erheben; und ein Chemiker, welcher meint, mit seiner wissenschaftlichen Bildung nach seinem Eintritt in eine Fabrik abschliessen zu können, muss mit absoluter Nothwendigkeit zum Handwerker herabsinken, zum Schaden seiner selbst und des Geschäftes.

Handelt es sich um laufende Fabrikationen, so sind von den zu verwendenden Materialien stets aufs neue genaue Werthbestimmungen für jede einzelne Partie oder für jede Durchschnittsmischung anzufertigen. Zunächst ist der Procentgehalt des Nitrits durch Titration nach bekannten Methoden zu bestimmen. Eine gute Handelswaare wird 98—99 % salpetrigsaures Natron enthalten; aus ihr stellt man sich 10- und 20%ige $NaNO_2$lösungen her, mit denen dann das in der Diazoverbindung zu verwandelnde Amin oder die Amidosulfosäure nach der Seite 7 ff. beschriebenen Methode titrirt wird. Die gefundenen Zahlen werden ins Grosse übersetzt mit der Beschränkung, dass nicht die Gesammtmenge des zur Diazotirung von etwa 10 kg nothwendigen Nitrits in dem bekannten Wasserquantum gelöst wird, sondern 500 g weniger, damit man die kleinen unvermeidlichen Wägeungenauigkeiten des Arbeiters auszugleichen vermag. Einige Minuten nach dem Einlaufenlassen der ersten Nitritlösung in die geeignet vorbereitete saure Lösung des Amins, soll sich mit Jodkaliumstärkepapier keine freie salpetrige Säure mehr nachweisen lassen, ein Beweis dafür, dass noch unangegriffenes Amin vorhanden ist. Dieser Rest wird durch 20% $NaNO_2$lösung, welche sich in einem hohen, genau calibrirten und etwa 10 Liter haltenden Standgefäss über der Diazotirbütte befindet, vom Verarbeiter titrirt und so eine Diazoflüssigkeit erhalten, die allen Anforderungen gerecht wird. Die Arbeiter sind besonders darauf anzulernen, dass die auszuleerenden Gefässe

gründlichst austropfen können, eine Maassregel, die von ihnen selten in ihrem vollen Werthe erkannt wird und doch unerlässlich ist, wenn es sich um genaues und vor allem um gleichmässiges Arbeiten handelt.

Auch die Lösung des „Componenten", bez. ein Durchschnittsmuster des ungelösten Körpers, wird für jedes einzelne zu verarbeitende Quantum genauestens titrirt. Das geschieht, indem man eine bestimmte, immer gleich bemessene Menge desselben mit einer leicht kuppelnden und an sich möglichst beständigen Diazolösung zusammenbringt und so viel von letzterer der alkalischen, neutralen oder sauren Lösung der zu untersuchenden Substanz hinzugefügt, bis eine ausgesalzene Probe auf Filtrirpapier gegossen, oder für sich, eben keine Farbstoffbildung mehr zeigt, wenn man den farblosen Auslauf mit einer Spur Diazolösung betupft. Natürlich muss die zur Titration benutzte Flüssigkeit stets einen ganz bestimmten Gehalt haben. Nimmt man z. B. 10 g reinstes Anilin, diazotirt scharf, aber deutlich bis zur Jodstärkereaction in eiskalter salzsaurer Lösung und stellt nun mit Eiswasser auf 500 ccm, so entsprechen je 5 ccm verbrauchter Flüssigkeit 0,1 g Anilin. Da man nun aber nach dieser Tüpfelmethode auf $^1/_{10}$ ccm genau titriren kann, so erhält man sehr exacte Resultate.

Aus ihnen berechnet man dann leicht die Menge der zu verwendenden Componenten. Gewöhnlich nimmt man zur technischen Darstellung von Azofarbstoffen von vorneherein aber 1—2 $^0/_0$ mehr, um sicher zu gehen, dass bei der Copulation stets ein Ueberschuss des combinationsfähigen Körpers vorhanden sei.

Die Diazotirung wird in hölzernen Bütten vorgenommen, die mit excentrischem Schiffsschrauben-Rührwerk und gläsernem Einlaufrohr für die Nitritlösung versehen sind. Das Einlaufrohr muss natürlich bis auf das äusserste Ende durch eine Holzumkleidung geschützt sein, damit es durch grobe Eisstücke keine Beschädigung erleide. Es soll an jener Stelle der Bütte angebracht werden, wo der sich bewegende Flüssigkeitsstrom am stärksten nach unten zieht, nicht nur damit die Mischung mit der zu diazotirenden Aminlösung am schnellsten vor sich gehe, sondern auch um eine gewisse Saugwirkung auf die im Zulaufrohr befindliche Nitritlösung auszuüben. Unter keinen Umständen sollte man die letztere in unregelmässigem Strom, also etwa durch Einschöpfen, zur Lösung des diazotirbaren Körpers laufen lassen. Man füllt deshalb die erste zur Diazotirung noch nicht genügende Nitritlösung in ein mit Ausflusshahn versehenes über der Diazotirbütte stehendes Gefäss, bez. man löst in ihm die nöthige Menge Natriumnitrit minus 500 g in etwa der 5fachen Menge Wasser und lässt die gut durchgerührte Lösung mittelst Gummischlauch derart in das Einlaufrohr fliessen, dass durch Jodstärkepapier bis

zuletzt kein Nitritüberschuss nachweisbar ist. Unmittelbar nach dem Leerlaufen des Gefässes werden die Wandungen mit Wasser abgespritzt, der Hahn geschlossen und nun aus dem zweiten calibrirten 20%ige Natriumnitritlösung enthaltenden Gefäss noch so viel hinzugefügt, bis eben ein nicht wieder verschwindender Nitritüberschuss nachweisbar ist. Ist dieser Punkt erreicht, so spült man mit dem Wasser des ersten Gefässes die im gläsernen Zulaufrohr stehende Nitritlösung vollends in die Diazotirbütte. Da ihre Menge den Nitritüberschuss vermehrt, so liegt hierin der Grund, weshalb das Rohr nicht übermässig weit sein soll, da mit steigendem Durchmesser die Fehlerquelle zunimmt. Selbstverständlich muss die Ausflussöffnung des ersten Nitritgefässes unter allen Umständen ein vollkommenes Leerlaufen gestatten. Der Hahn ist erst wieder zu schliessen, wenn eine neue Partie in Angriff genommen wird, eine Verordnung, die man der Arbeiter wegen dem Gefässe aufheften sollte.

Handelt es sich bei der Fabrikation um das genaue Abwägen einer sich stets gleichbleibenden Gewichtsmenge, wie z. B. des Natriumnitrits, so ist folgendes Verfahren im höchsten Grade praktisch: Man giebt einem genügend grossen Blechgefäss eine ganz bestimmte Tara, etwa genau 5 kg, was dem Gefäss, mitsammt dem Zweck, dem es dient, aufgezeichnet wird. Ein ihm entsprechendes Taragewicht enthält dieselbe Bezeichnung und eine ganz bestimmte Schublade mit Aufschrift bei der Waage. Sollen nun für die Diazotirung eines Amines immer wieder etwa 7,2 kg Nitrit abgewogen werden, so lässt man eine diesem Gewicht entsprechende Tara anfertigen, der ihre Bestimmung eingravirt ist. Achtet man darauf, dass das Blechgefäss stets sauber und trocken gehalten wird und die fraglichen Gewichte sich immer am rechten, deutlich bezeichneten Ort befinden, so ist nicht nur die denkbar grösste Garantie gegeben, dass jegliche Wägefehler und Nachlässigkeiten der Arbeiter bei dieser Operation ausgeschlossen sind, sondern es wird auch bedeutend an kostbarer Zeit gespart. Ausserdem kann der Ungeübteste ein solches, sonst immerhin schon gewisse Kenntnisse voraussetzendes Geschäft übernehmen, nur muss den Leuten beständig unabänderliche Ordnung beigebracht werden. So darf das zum Abwägen des Nitrits dienende Gefäss unter keinen Umständen sonstigen Zwecken dienen, während es natürlich für das Abwiegen anderer Gewichtsmengen desselben Körpers mit anderen Taragewichten unbedenklich benutzt werden darf. In derselben Weise behandelt man das Abmessen der übrigen Verbindungen, soweit sie in der Fabrikation in sich gleichbleibenden Mengen verwerthet werden. Man wird gar bald das Verschwinden sonstiger kleiner Betriebsunregelmässigkeiten bemerken.

Der „Diazotirbütte“ ist ein solcher Platz zu geben, dass man die in ihr enthaltene Diazolösung in die „Farbstoffbütte“ einlaufen lassen kann, d. h. es soll ihre Auslauföffnung um ein gutes Stück höher liegen, als der obere Rand der letzteren. Zum Ablassen der Diazoflüssigkeit ist es durchaus nicht vortheilhaft, sich der gewöhnlichen Holzhähne zu bedienen, da sie durch allerlei Zufälle nur zu häufig undicht werden oder im entscheidenden Moment versagen. Man bringt dagegen wasserhahnähnliche Ablassvorrichtungen an, deren Verschluss aber nur im Nothfalle zu gebrauchen ist. An diesen Hahn schliesst sich ein Gummidruckrohr, das an seinem Ende ein starkes sich verjüngendes Glasrohr trägt, und hieran sicher befestigt ein starkwandiger, aber weicher Gummischlauch, der durch Quetschvorrichtung zu schliessen und zu öffnen ist. Nach jeder beendeten Diazotirung ist zunächst die in diesem Schlauche vorhandene Flüssigkeit abzulassen und in die Diazotirbütte zurückzugeben, da sie stets unverändertes Amin enthält. Der Nitritüberschuss in der Diazoflüssigkeit wird in den allermeisten Fällen genügen, um es zu diazotiren.

Während bei der Darstellung der Diazolösung am vortheilhaftesten Schiffsschraubenrührung verwandt wird, bedient man sich bei der des Farbstoffes mit Vorliebe der ganz gewöhnlichen „Flügelrührung“ mit schrägstehenden Widerständen, wodurch das Durcheinandermischen der oberen und unteren Flüssigkeitsschichten bedeutend gefördert wird. Die Mündung des Einlaufrohres der Diazoverbindung soll sich ziemlich weit unten, aber in der Nähe eines solchen Widerstandes befinden. Während man das erste Drittel der Diazoverbindung bei Combinationen in alkalischer oder essigsaurer Lösung verhältnissmässig schnell in die wie oben bestimmte Menge der Lösung des Componenten einlaufen lässt, muss man zur Erzielung reiner Farbe und guter Ausbeuten immer langsamer fliessen lassen, je näher man dem Ende der Operation kommt und sich unter allen Umständen durch häufigere Tüpfelproben davon überzeugen, dass thatsächlich immer noch ein Ueberschuss des Componenten vorhanden ist. Man bedient sich dazu kleiner Porzellanschälchen, die schon im Voraus mit einer genügenden Menge Salz beschickt sind, schöpft mit einer kleinen Casserole etwas von der Farbflüssigkeit aus der Bütte in die Schälchen, fällt durch Umschwenken den Farbstoff aus, giesst auf Fliesspapier und sieht, ob mit einer extra für diesen Zweck bereitstehenden, kalt gehaltenen, fast neutralen Diazoniumlösung durch Betupfen des farblosen Auslaufes noch Farbstoffbildung zu erkennen ist. Ein geschickter Arbeiter lernt es schnell diese Dinge richtig zu beurtheilen und zu erkennen, ob die noch vorhandene Menge des Componenten zur Beendigung des Processes ausreichen wird. Im entgegengesetzten

Falle muss zur rechten Zeit das Fehlende zugegeben werden, denn bei gutgeleiteter Fabrikation soll es niemals vorkommen, dass überschüssige Diazoverbindung anstatt überschüssiger Componentenlösung vorhanden sei.

Ist die Diazotirbütte leergelaufen, so wird sie mit einer Brause voll Salzwasser ausgespült, eine Operation, die aus dem Grunde nicht vernachlässigt werden soll, damit nicht der verbleibende kleine Rest der Diazoverbindung sich mit dem noch unveränderten Amin der nächsten Partie zusammenschlösse, falls günstige Combinationsverhältnisse vorliegen würden. Zu gleicher Zeit dient das Waschen aber auch dazu, um die im Einlaufrohr der Farbbütte befindliche Diazolösung vollends in die Farbflüssigkeit zu treiben. Man wiederholt das Aus- und Nachwaschen noch einmal mit der Hälfte der zuerst verbrauchten Salzlösung, lässt diesmal aber nur so weit auslaufen, dass der Hahn und der Ablassschlauch mit Salzwasser gefüllt bleiben, da unter diesen Umständen möglichst wenig der specifisch leichteren, neu zu diazotirenden Amidoflüssigkeit in diese todte, der Einwirkung der salpetrigen Säure sich entziehende Stelle kommt.

Muss die Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Componenten, z. B. mit 1. Naphtylamin, in salzsaurer Lösung vorgenommen werden, so ist das Hauptaugenmerk auf die scharfe Diazotirung des ersten Amins zu legen und darauf, dass die Temperatur des Gemisches der Diazoverbindung und der Lösung des basischen combinationsfähigen Körpers das Temperaturoptimum nicht überschreite. In welchem Tempo die Diazoflüssigkeit in die „Farbstoffbütte“ läuft, ist in diesen Fällen gleichgültig, da sie unter allen Umständen in mineralsaurer Lösung haltbarer ist als in essigsaurer oder alkalischer, eine besondere Zersetzungsmöglichkeit durch das Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten also nicht geschaffen wird.

Die Fabrikation der Zwischenproducte für die Darstellung von secundären Diazofarbstoffen, ebenso wie diejenige der ungemischten primären und der schlechthinnigen Disazofarbstoffe der Diphenyl- und Pseudodiphenylreihe gestaltet sich vollkommen analog: Es sind für die Diazotirung und die Farbstoffbildung dieselben Endreactionen maassgebend, und auch die technische Einrichtung bleibt die gleiche.

Handelt es sich dagegen um die Gewinnung gemischter substantiver Farbstoffe, so ist in der Höhe der Diazotirbütte noch ein Behälter aufzustellen, der für jede Partie die genau berechnete Menge des zweiten Componenten enthält. Da fast durchgehends die aus der Tetrazoverbindung und einem Aequivalent des ersten Componenten sich bildenden Zwischenkörper der allgemeinen Form: R [n=n . A . A . n=n] so gut wie unlösliche Verbindungen sind, so erkennt man entweder den Endpunkt der Reac-

tion an dem Verschwinden des combinationsfähigen Körpers, oder besser noch an dem der löslichen Tetrazoverbindung. Um das zu constatiren, bringt man einige Tropfen des Gemisches aus der Farbstoffbütte auf Fliesspapier und betupft den farblosen Auslauf mit leicht kuppelnder Naphtolsalzlösung. Bildet sich eine gefärbte Zone, so ist das ein Zeichen, dass die Tetrazoverbindung noch nicht vollkommen mit dem ersten Aequivalent des Componenten zusammengegangen ist, und man muss warten, bis eine weitere Probe das richtige Resultat liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man ohne besondere Vorsicht, schnell aus der oberen Bütte die Lösung des zweiten Componenten hinzulaufen und nun so lange rühren, bis die Farbstoffbildung beendet ist, d. h. bis eine aufgekochte Probe keinen Stickstoff mehr entwickelt. Eine Reihe von gemischten Disazofarbstoffen lässt sich aber auch so herstellen, dass man die Tetrazoflüssigkeit in die geeignete gemeinsame Lösung der beiden verschiedenen äquivalenten Mengen der Componenten einlaufen lässt. Man bedient sich dieses Verfahrens namentlich dann, wenn sie ungleich starkes Kuppelungsvermögen besitzen oder bei solchen Farbstoffen, deren Nüance an sich zu den trüben oder stark deckenden gehört.

Bei der Fabrikation secundärer Disazofarbstoffe, deren diazotirbare Amidoazo- oder beständige Diazoazoverbindungen sich abscheiden lassen, thut man gut zu filtriren, um die Bildung jeglicher Nebenproducte zu vermeiden, die ihre Entstehung einem Ueberschusse der ursprünglichen Diazoverbindung oder, in den meisten Fällen, einem geringen Plus des Mittelgliedes verdanken können. Filtrirt man den Amidoazokörper ab und diazotirt ihn in der geeigneten Weise, so vermeidet man zwar jene genannte Fehlerquelle, schafft aber unter Umständen eine neue, da die Diazotirung des „secundären Zwischenkörpers“ in der Regel sich vortheilhaft nur mit einem Ueberschuss von Nitrit bewerkstelligen lässt, der dann unter Umständen, wie bei der Darstellung von Naphtylaminschwarz D, recht störend wirken kann. Aus dem Grunde filtrirt man mit Vorliebe die Diazoverbindung des Amidoazokörpers ab, falls das ihrer Natur nach möglich und schnell zu bewerkstelligen ist. Die Presskuchen werden durch kräftiges Rühren mit Eiswasser wieder zu einem gleichmässigen dünnen Brei vertheilt, den man dann mit dem letzten Componenten, wie gehörig, in einer dritten Bütte zusammenlegt. Bei dieser Art der Fabrikation werden in der Regel alle Nebenproducte ausgeschieden, welche auf die Nüance der Farbstoffe schädlich einwirken könnten, da die geringe Menge der Diazoverbindung des eventuell im Ueberschuss vorhandenen Mittelgliedes meist, unter den obwaltenden Lösungsverhältnissen, nicht ausgefällt werden kann, und daher

sammt dem Nitritüberschuss durch das Filtriren entfernt wird. Man wendet sie deshalb vor allem dann an, wenn Farbstoffe mit klarer Nüance gewonnen werden sollen.

Handelt es sich zum Zwecke des Ausfällens metallbeständiger Farbstoffe um das Aufkochen der alkalischen Flüssigkeit in der „Farbstoffbütte“, so geschieht das in den meisten Fällen mittels einer eisernen Schlange und gespanntem Dampf. Die Schlange soll dem Boden der Bütte nicht unmittelbar aufliegen, sondern durch Leisten von ungefähr 5 cm Höhe getragen werden. Sie besitzt ein (Dampf-) Einström- und ein (Condensationswasser-) Ausströmventil. Um zu kochen, wird das erstere vollkommen geöffnet, das letztere aber nur so weit, dass ein gleichmässiger Strom des Condensationswassers abläuft. Je näher man dem Siedepunkt des Wassers kommt, um so mehr kann man das Ausströmventil schliessen. Es sollte unter keinen Umständen so weit geöffnet werden, dass mit dem condensirten Wasser gleichzeitig uncondensirter Dampf abbläst, eine Maassregel, die von den meisten Arbeitern nur schwer begriffen wird, und doch unbedingt scharf durchzuführen ist. Das betreffende Ventil befindet sich an den vom Rande der Farbbütte nach unten steigenden Ende der Dampfschlange. Es mündet einige Centimeter über einem Trichter, so dass man das ausströmende heisse Wasser beobachten und reguliren kann. Es rinnt durch eine Leitung in ein besonderes Reservoir, dessen Inhalt solchen Zwecken dient, für welche man das gewöhnliche Brunnenwasser nicht gebrauchen kann.

Zeigt es sich dagegen bei der Ausarbeitung der Fabrikation eines Azofarbstoffes, dass die Flüssigkeitsmengen ohne wesentlichen Einfluss auf das Ausfällen desselben sind, und ist auch hier Aufkochen des Inhalts der Farbbütte von beträchtlichem Vortheil, so bedient man sich der nicht geschlossenen eisernen Dampfschlangen, die, ebenfalls in der Nähe des Bodens auf Leisten ruhend, kleine, nach oben stehende Dampfausströmungsöffnungen in Abständen von 5 cm haben. Ihr zugeschlagenes Ende erhebt sich nicht nach oben. Das Aufheizen der Flüssigkeit vollzieht sich mit der offenen Schlange weit schneller als mit der geschlossenen, verursacht aber selbstverständlich, durch das hinzukommende Condensationswasser, eine nicht unbeträchtliche Vermehrung der Flüssigkeitsmenge und beim Infunctiontreten einen Heidenlärm.

Da sich beim Abstellen des Dampfes das offene Kochrohr bis zum Ventil mit Flüssigkeit füllt, so entleert man es, wenn die Schlange blossliegt, durch kurzdauerndes Oeffnen des Dampfeinströmventiles. Letzteres ist auf seine Dampfdichtigkeit einer beständigen Controlle zu

unterwerfen, indem man das hinter ihm liegende Stück der Dampfschlange befühlt. Ist es heiss, so schliesst jenes nicht und muss sofort ausgewechselt werden, da anderenfalls die Temperatur der Lösung des Componenten merklich erhöht wird. Um ein solches Auswechseln schnell bewerkstelligen zu können, schiebt man zwischen dem Dampfeinströmventil der Schlange und der Dampfhauptleitung einen einfachen, im allgemeinen offen stehenden Absperrhahn ein.

Zum Abkühlen der Flüssigkeit in den Diazotir- und Farbbütten bedient man sich, wo die Verhältnisse das gestatten, ganz allgemein der zuerst in den Brauereien eingeführten Kühlkörper, welche durch die Eismaschine mit Kälteflüssigkeit gespeist werden. Man erspart dadurch die Kosten des Eismachens, der Lagerung, des Transportes und des nicht unbeträchtlichen Kälteverlustes, der namentlich bei Sommertemperatur durch Schwinden des Eises recht sichtlich zum Ausdruck kommt und kann ausserdem zuverlässig und schnell damit arbeiten. Demgegenüber sind in Rechnung zu ziehen die Anlagekosten der gut zu isolirenden Kälteleitung, und der dazu gehörenden Pumpen, da ausser der gewöhnlich arbeitenden noch eine in Reserve stehende vorhanden sein sollte, weil das Salzkühlwasser die Ventile verhältnissmässig oft in Unordnung bringt.

Ausfällen und Filtriren der Azofarbstoffe.

Während einzelne Azofarbstoffe sich ohne weiteres in gut filtrirbarem Zustande abscheiden, müssen die Mehrzahl durch Kochsalz gefällt, und durch Erhöhung der Temperatur in eine dichtere, zum schnellen Filtriren geeignete Form gebracht werden. Das ist für jeden einzelnen Fall durch besondere Versuche zu ermitteln, indem man Proben in Callicot einschlägt und beobachtet, wie sie sich unter einer Handspindelpresse verhalten. Kann man bei doppelter Wickelung verhältnissmässig schnell anziehen, ohne „Durchpressen“ des Farbstoffes, so ist das ein Zeichen, dass sich die Filtration mittels Filterpressen gut und schnell vollziehen lässt; drückt sich dagegen ein Theil des Pressgutes selbst bei grösserer Vorsicht durch die Umhüllung, so müssen andere, bessere Fällungsbedingungen aufgesucht werden. Nachdem in der Farbstoffbütte die Azocombination gehörig vorbereitet ist, lässt man sie durch Röhrenleitung, bezw. durch Druckschlauch in die tiefer stehenden „Druckfässer“ laufen. Es sind das meist gusseiserne, lang kesselförmige Behälter mit überspringendem geradem Rand, dem ein nach oben schwach gewölbter Deckel, aus gleichem Material, durch eine grössere Anzahl von Schrauben mit Muttern luftdicht aufge-

flanscht werden kann. Um die unvermeidlichen Ungleichheiten des Druckfass- und Druckfassdeckelrandes auszugleichen, liegt zwischen beiden ein starker Asbest- oder Bleiring. Von besonderer Bedeutung für die Erzeugung eines haltbaren Verschlusses ist das regelmässige Anziehen der Schraubenmuttern. Das geschieht mittels eines uhrschlüsselähnlichen Instrumentes mit längeren Hebelarmen, weniger gut mit den bekannten Schraubenschlüsseln, indem man zunächst irgend eine beliebige Mutter soweit anzieht, als das ohne besondere Kraftanstrengung möglich ist. Dasselbe geschieht nun mit der am anderen Ende des Durchmessers befindlichen, wenn etwa 32 vorhanden sind, also mit der siebzehnten. Dann geht man wieder zurück zu Nr. zwei, fährt fort mit Nr. achtzehn, nun kommt Nr. drei, dann Nr. neunzehn und so fort, bis alle 32 die gleiche Spannung erreicht haben. Man zieht noch einmal kräftig in gleicher Reihenfolge an und macht dann, nach dem Schliessen der weiter unten näher bezeichneten Hähne, und darauf folgendem Oeffnen des Druckluſthahnes, die Probe auf die Luftdichtigkeit des ganzen Apparates. Zu dem Zwecke bestreicht man mit einer besonders gut schäumenden Schmierseifenlösung sämmtliche Theile des Apparates, der zu- und ableitenden Röhren, und vor allem des verschraubten Randes. Jegliche Undichtigkeit, selbst die kleinste poröse Stelle im Eisenguss, wird durch Seifenblasenbildung der austretenden Luft angezeigt, so dass man sofort den Ort erkennt, wo nachgeholfen werden muss. Diese Untersuchungsmethode sog. „Druckgefässe“ (soll heissen: unter Gasdruck stehender Gefässe) ist einfacher und genauer, als diejenige mit einem Manometer, da durch das event. Zurückgehen seines Zeigers, bei vorhandenen Undichtigkeiten, lediglich die Thatsache des Undichtseins constatirt wird, ohne dass damit zu gleicher Zeit der fehlerhafte Ort angegeben wäre.

In dem Druckfassdeckel befinden sich 4 Oeffnungen: Ein „Mannloch“ und drei „Stutzen“ (Hälse). Das erste, seitlich liegend, durch möglichst einfachen Quetsch-, Hebel- oder Schraubenverschluss ordnungsmässig verschliessbar, dient dazu, um einen Menschen ins Innere des Apparates einzulassen, falls dort etwas zu reinigen ist, oder Reparaturen irgend welcher Art vorgenommen werden sollen, ohne dass sich deshalb ein Abheben des gut verschraubten schweren Deckels vernothwendigt. Der mittlere, central sitzende „Stutzen“ dient zur Aufnahme des fest verflanschten Steigrohres, dessen Ende sich etwa $^1/_2$—$^3/_4$ cm von der tiefsten Stelle des Druckfassbodens entfernt befindet. Von den anderen beiden seitlich stehenden kleinen Deckelhälsen nimmt der eine das etwa in der Höhe des Druckfassrandes endende „Zulaufrohr“, von der Farbbütte kommend, auf, und der andere die schon im Stutzenhals endende Druckluftzuleitung. Das Steigrohr

führt zu der irgendwo stehenden Filterpresse. Unmittelbar bevor es in dieselbe eintritt, ist es durch einen einfachen Drehhahn verschliessbar. Zulaufrohr und Druckzuleitung können vom Standorte des Druckfasses aus abgesperrt werden. Die letztere besitzt dicht unterhalb des Sperrhahnes einen kurzen rechtwinkligen Ansatz, der durch den „Abblashahn“ geschlossen werden kann, an seinem äusseren Ende etwas nach unten umgebogen ist, und einen Haken trägt, an dem ein Eimer aufgehängt wird.

Handelt es sich nun um das Füllen des Druckfasses, so wird Druckluft- und Filterpressenhahn geschlossen, Zulaufrohr- und Abblashahn dagegen geöffnet. Lässt man dann aus der Farbbütte die Farbflüssigkeit durch die Leitung in dass Druckfass laufen, so nimmt der beaufsichtigende Arbeiter seinen Platz am Abblashahn, aus welchem in dem Maasse, wie die Flüssigkeit einläuft, Luft ausströmt. Steht das Volumen der Farbstoffbütte und des Druckfasses in dem gleichen Verhältniss, so erkennt er durch die vorgehaltene Hand die beendete Füllung des Druckfasses an dem nicht mehr Ausblasen von Luft. Ist dagegen das Volumen der zu filtrirenden Flüssigkeit grösser als dasjenige des Druckfasses, so ist eine weit schärfere Controlle nöthig. Der Arbeiter darf seinen Platz nicht verlassen, da er sofort nach dem Austreten der ersten Flüssigkeitsmenge aus dem Abblashahn in den angehängten Eimer, jenen schliessen muss. Nachlässigkeit an diesem Orte würde sich durch Ueberschwemmung des Bodens mit werthvoller Farbflüssigkeit rächen. Sperrt man nun auch noch das Zulaufrohr ab und öffnet dagegen langsam den Druckhahn, aus welchem auf etwa 3 Atm. Druck zusammengepresste Luft tritt, so bewegt sich die Farbflüssigkeit durch das Steigrohr in die Filterpresse, falls der dort befindliche Hahn geöffnet wird. Der Arbeiter verlässt also seinen Platz beim Druckfass, eilt zur Filterpresse und öffnet ganz langsam und nur sehr wenig den Filterpressenhahn, da selbst die am besten filtrirenden Farbstoffe trübe laufen würden, falls an dieser Stelle unvorsichtig manipulirt wird.

Die moderne Monstrefilterpresse setzt sich aus folgenden Haupttheilen zusammen: Hinter dem Filterpressenhahn theilt sich die Zuleitung gabelförmig und tritt in zwei obere und seitliche Kanäle der Presse ein, die sich durch das vordere feststehende Mundstück und alle verschiebbaren „Filterrahmen“ bis zum beweglichen hinteren, nicht durchbohrten Kopfstück hinziehen. Dieses, sowie die mit Handgriffen versehenen Filterrahmen, lassen sich bei geöffneter Presse um ein kurzes Stück auf zwei mittelseitig liegenden „Leitstangen“ nach hinten verschieben. Die Filterrahmen selber sind unter sich als „Hohl- und Vollrahmen“ verschieden. Die ersteren besitzen eine bilder- oder schiefertafelrahmenähnliche Form, deren beide Seiten sorgfältigst

geglättet sind. Ihre oberen seitlichen Farbkanäle, die sich durchaus mit demjenigen des unbeweglichen Filterpressenmundstückes decken müssen, haben eine centrale, zum inneren Rand des Hohlraumes verlaufende „Durchbohrung", wodurch also der Luftraum des Rahmens mit dem „Farbstoffkanal" in Verbindung gesetzt wird. Die Vollrahmen bestehen aus einer beiderseits geriffelten oder gerinnten Holzplatte, deren Rinnen aber nur jenen Raum einnehmen, der übrig bleibt, wenn man den Hohlrahmen auf den Vollrahmen legt. Von dem unteren Ende der Rinnen gehen entsprechend grosse Bohrlöcher zu einem gleich hoch gelegenen inneren „Abflusskanal", der indessen nicht beiderseitig, sondern nur auf einer Seite, mitten zwischen den Kanten des Vollrahmens, nach aussen endigt. Er ist abgeschlossen durch gewöhnliche hölzerne Fasshähne. Ueber diese Vollrahmen werden die Filtertücher gespannt, und ihre zu beiden Seiten liegenden Theile durch röhrenförmige Einsätze, welche sich durch die Farbkanäle hindurchziehen, fest miteinander verbunden. Das Ganze wird dann unten und an den Seiten verschnürt, so dass die Vollrahmen durchaus mit Filtertuch umkleidet sind, aus dem nur der seitliche Hahn des „Abflusskanales" hervorsieht.

Soll eine Filterpresse in Gebrauch genommen werden, so werden die einzelnen Theile folgendermaassen angeordnet: Dem feststehenden vorderen Filterpressenmundstück folgt ein Hohlrahmen, dann ein wie oben mit Filtertuch montirter Vollrahmen, nun wieder ein Hohlrahmen, ein Vollrahmen und so weiter, bis das ganze System abgeschlossen wird durch einen Vollrahmen und das glatte, stark gebaute Filterpressenkopfstück. Dieses kann durch eine starke Spindelschraube mit grossem Zahnradkopf und Hebelübersetzung derart auf die vorderen Rahmen gepresst werden, dass bei gehörigem Antrieb keine Flüssigkeit durch die Ritzen der nebeneinander liegenden, durch Filtertuch getrennten Hohl- und Vollrahmen dringen kann, selbst wenn der volle Druck der Pressluft in Wirkung tritt.

In diese so vorbereitete Filterpresse strömt also, nach dem langsamen Oeffnen des Filterpressenhahnes, aus dem Druckfass durch das Steigrohr und die Leitung, die Farbflüssigkeit in die Farbkanäle, und von diesen durch die Durchbohrung in die Lufträume der Hohlrahmen, die sich dann langsam mit Farbflüssigkeit anfüllen. Durch den steigenden Druck tritt hier eine Sonderung der Theile ein: die festen Bestandtheile, d. h. der Farbstoff setzt sich ab, während die Flüssigkeit (die „Brühe") durch die beiderseitigen Filtertücher in die Rinnen der Vollrahmen tritt, von hier durch die Bohrlöcher in den Abflusskanal fällt und durch die Holzhähne nach aussen läuft. Ist die Presse mit abfiltrirtem Farbstoff angefüllt, so beginnt das Filtrat langsamer aus den Hähnen zu fliessen, und ist das Druckfass

entleert, so nimmt nun durch das Steigrohr die Druckluft denselben Weg wie vorher die Farbflüssigkeit, und ist sie bei den Hähnen angekommen, so beginnen diese zu „blasen“. Um aus dem Pressgut die „Brühe“ möglichst zu entfernen, lässt man noch etwa eine halbe Stunde lang blasen, schliesst nun den Drucklufthahn am Druckfass, dann den Filterpressenhahn, hängt den Eimer am Abblashahn ab und öffnet diesen langsam. Es entweicht unter heftigstem Zischgeräusch die in dem Druckfass und den Röhrenleitungen eingeschlossene Pressluft bis Ausgleich erfolgt ist; und so kann dann die Arbeit von neuem beginnen.

Nun geht es an das Entleeren der Presse. Die Spindelschraube wird mittelst des Hebelwerkes vom Filterpressenkopf zurückgedreht, dann dieser so weit wie möglich zurückgezogen, der Hohlrahmen etwas vom Vollrahmen entfernt, mit Holzschäufelchen von anhaftendem Farbstoff gesäubert, vollends zum Kopfstück geschoben, und nun die Hauptmasse des Farbstoffes, welche für gewöhnlich am Filtertuch des Vollrahmens haften bleibt, mit glatten Holzschäufelchen abgestossen. Sie fällt in einen unten stehenden Holzkasten. So verfährt man bis zum Filterpressenmundstück, schiebt alle Rahmen darauf wieder in die gehörige Lage und zieht die Presse sofort wieder zu, um Austrocknen und Verwerfen der einzelnen Theile zu verhindern. Soll eine Presse längere Zeit ausser Gebrauch gesetzt werden, so ist es sehr empfehlenswerth, sie öfter mit Wasser abzubrausen.

Da erfahrungsgemäss nach tüchtigem Abblasen die einzelnen Theile des Pressgutes etwa übereinstimmenden Feuchtigkeitsgehalt haben, so kommt eine beliebige Probe ins Laboratorium, woselbst das Trockengewicht bestimmt und gleichzeitig eine Probefärbung hergestellt wird. Aus dem in der Fabrikation ermittelten Gesammtgewicht des der Presse entnommenen feuchten Farbstoffes berechnet man dann im Voraus die ungefähre Ausbeute. Die über diese Versuche aufgestellten Tabellen müssen den Jahresbetriebsergebnissen nahe kommen. Aus der Probefärbung kann man Schlüsse auf den regelrechten oder abnormen Verlauf der Fabrikation der betreffenden Farbstoffpartie ziehen.

Trocknen der feuchten Azofarbstoffe.

Aus dem Holzkasten unter der Filterpresse kommt der abgepresste Farbstoff in tarirte Kufen, wird gewogen und in die Trockenstuben transportirt, um bei bestimmter, ihm angemessener Temperatur von seiner Feuchtigkeit befreit zu werden. Das geschieht entweder auf verzinnten Eisen-, oder auf Zink-, Kupfer- oder emaillirten Blechen, kurzum auf

solchem Material, welches nicht schädlich auf die Nüance des Farbstoffes einwirkt. Die Trockenstuben sind besetzt mit beweglichen eisernen Gestellen, auf denen die Bleche treppenförmig übereinander stehend, und wenig nach hinten geneigt, bequem untergebracht werden können. Die Stuben sollen eine Höhe von nur 2 m und eine Breite von etwa 4 m haben, möglichst gegen äussere Abkühlung geschützt sein und über die ganze Decke verbreitet zahlreiche glattwandige Abzüge besitzen, die in einen gemeinsamen, gut isolirten Abzugskanal münden. Unter dem Lattenboden liegt das regulirbare Heizsystem, umgeben von Luftzuführungsöffnungen, durch welche mit Hülfe eines gut wirkenden Ventilators nach Bedürfniss vorgewärmte trockene Luft eingepresst wird. Die aufströmende heisse Luft steigt nun bei der besonderen Anordnung der Trockenbleche nicht senkrecht in die Höhe, sondern streicht von hinten her fast der ganzen Länge nach über jedes einzelne der vorspringenden und geneigt liegenden Bleche. Dadurch wird natürlich ein weit grösserer Nutzeffect erzielt, als bei der gewöhnlichen geraden Uebereinanderstapelung, weil hier die Circulation in der Hauptsache nur zwischen den die Trockenbleche tragenden Gestellen, nicht aber zwischen jenen selbst stattfindet. Damit aber auch bei höherer Temperatur gearbeitet werden kann, ohne dass die Arbeiter den überheizten Raum zu betreten brauchen, so laufen die einzelnen Gestelle auf Schienen und können durch Schiebethür und Thür in einen benachbarten Raum gezogen werden, woselbst das Beschicken und Entleeren der Bleche und Gestelle stattfindet.

Die trockenen Farbstoffe kommen in Petroleumtonnen und dann in die am andern Orte gelegenen Farbmühlen, woselbst sie durch grössere oder kleinere Kugelmühlen staubfein zermahlen und dann gewogen werden.

Jetzt beginnen die Probefärbungen. Eine geringe Menge des Farbstoffpulvers kommt als Belegmuster ins Laboratorium und dient dazu, um mit dem sich stets absolut gleichbleibenden Farbstofftypus verglichen zu werden. Dabei findet man, dass, beispielsweise, die Nüance der Probefärbung vollkommen mit jenem übereinstimmt, dass das Fabrikationsmuster ihn dagegen um 8—10 % an Stärke übertrifft. Derartige Bestimmungen können selbstverständlich nur durch in diesen Dingen besonders geübte Färber ausgeführt werden; deshalb wird die Sicherheit in der Beurtheilung auch erst nach längerer Dienstzeit und am besten so gewonnen, dass eine und dieselbe Person stets nur eine bestimmt begrenzte Anzahl sich gleichbleibender Farbstoffmuster zur Bearbeitung erhält. Es ist erstaunlich mit welcher Sicherheit schliesslich die Urtheile über den Werth der Fabrikationsproducte abgegeben werden.

Nach dem Ausfall dieser Voruntersuchung wird eine **Probemischung** hergestellt, d. h. es werden einige Kilo des unverdünnten Farbstoffpulvers mit der berechneten Menge eines geeigneten Mischmittels, wie z. B. Glaubersalz, Kochsalz, Stärkemehl oder Zucker sorgfältig zu einem durchaus gleichmässigen Farbmehl vermengt, dann von verschiedenen Stellen und Lagen zwei Proben genommen, und diese abermals mit dem „Type“ verglichen. Stellt es sich heraus, dass die beiden zwar unter sich gleich sind, dagegen aber nicht mit jenen übereinstimmen, so muss das Mischen so lange wiederholt werden, bis man zu unzweideutigen Resultaten gelangt. Und nun erst wird die **ganze** Partie auf Grund der zuletzt gewonnenen Ergebnisse mit der nöthigen Menge Verdünnungsmittel zusammen gemischt. Das geschieht bei grösserem Betrieb in den Mischapparaten, sonst aber durch Handmischung, eine Operation, die allerdings, wenn irgend möglich, auch in kleineren Fabrikationen durch Maschinenarbeit ersetzt werden sollte, da durch sie nicht nur ein gleichförmigeres Product erzeugt wird, Irrungen nach dieser Richtung hin also so gut wie ausgeschlossen sind, sondern auch das lästige und sonst unvermeidliche Stäuben des Farbstoffes sich auf ein Minimum beschränkt. Damit ist aber die scharfe Controlle, welche die künstlichen organischen Farbstoffe durchzumachen haben, bevor sie in die Hände des Consumenten gelangen, noch nicht erschöpft. Je nach der Sorgfalt, welche die einzelnen Producenten gerade diesem Theile der Fabrikation widmen, hat das Fabrikationsmuster nun noch eine oder mehrere Controllstationen, die mit der Fabrikation in gar keiner weiteren Beziehung stehen, zu passiren, bevor es als fertiges Verkaufsproduct in die Magazine gelangt. Und das alles geschieht nur aus dem Grunde, um dem Färber Producte zu verkaufen, die nach derselben Vorschrift verfärbt, stets vollkommen unter sich übereinstimmende Färbungen liefern. Eine einmal mit Hülfe genau ermittelter Gewichtsmengen aus verschiedenen Farbstoffen erzielte Nüance lässt sich demzufolge heutigen Tages mit geringer Mühe von jedem anderen Färber nach Maassgabe des bekannten Receptes verwirklichen, ein Erfolg, welcher nur der überaus peinlichen Controlle der Farbstoffe seitens der Fabrikanten zu verdanken ist.

Farbstoffmischungen.

Während die basischen, ebenso wie die substantiven Baumwollfarbstoffe nicht gerade häufig gemischt werden, um Nüancen zu erzeugen, die durch reine Farbstoffe nicht hervorgebracht werden können, geschieht das besonders oft bei den sauren Wollfarbstoffen. Natürlich müssen die so er-

zeugten Marken derart zusammengesetzt sein, dass ihre einzelnen Bestandtheile die gleichen allgemeinen Färbereieigenschaften zeigen. Es wäre deshalb z. B. vollkommen falsch, einen aus diazotirtem Amidobenzol hergestellten Farbstoff, zwecks Aenderung der Nüance, mit einem aus Diazoazobenzol und einem beliebigen Componenten gewonnenen zu mischen, da die tinctoriellen Eigenschaften beider zu verschieden sind. Kurzum es bedarf einer ganz genauen Kenntniss der Natur der künstlichen organischen Farbstoffe, um brauchbare Mischungen zusammenzustellen. Dass ein solches Bemühen von Erfolg gekrönt worden ist, geht aus der grossen Summe verschiedener Marken hervor (etwa 7—800), die, dem Wunsche der Consumenten entsprechend, bereits hergestellt worden sind. Mit ihnen beschäftigen sich die folgenden Blätter des Buches nicht, sondern ausschliesslich mit den einheitlich zu gewinnenden Azofarbstoffen, so weit sie noch im Handel sind, eine hervorragende Rolle gespielt haben, und vor allem mit allen Patenten dieses Gebietes, welche von einschneidendem Einfluss auf die weitere Entwicklung der Farbstoffchemie zu sein scheinen.

I. Hauptklasse: Monoazofarbstoffe. (I. 15[1]).)

I. Klasse: Einfache Monoazofarbstoffe. (I. 17.)

I. Unterklasse: Primäre Monoazofarbstoffe. (I. 18.)

I. Ordnung: b.primäre Monoazofarbstoffe (der Benzolreihe). (I. 18.)

I. Familie: b.OH.pr. Oxyazofarbstoffe. (I. 18.)

I. Gattung: (I. 19.) (b) b.OH.pr. Oxyazofarbstoffe: Wennschon einige Repräsentanten dieser Gattung zu den am längsten bekannten Azoverbindungen gehören, so haben bis jetzt doch noch keine eine hervorragende Rolle in der Färbereitechnik gespielt.

I. Art (I. 20): (b) b.OH. Oxyazofarbstoffe.

Von untergeordneter technischer Bedeutung ist

Sudan G (A.); (Fi.); (Ib.), auch Carminnaphte J (D. H.), Cerasin Orange G (C.) und Orangé Cerasine G (M.), (By.) genannt. Es ist die 1875 von Bayer & Jäger (Ber. 8, 151) erfundene Combination: [b. Anilin-azo] b.pr. Resorcin. $(OH)_2$. Das technische Product stellt ein braunes, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol, Aether und Fetten dagegen leicht lösliches Pulver dar. Aus einem Lösungsmittel umkrystallisirt erhält man es in rothen Nadeln, die bei 166° C. schmelzen. Von ätzalkalischem Wasser wird es mit orangegelber, von concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe aufgenommen. Es dient zum Färben von Decorationslacken und, in Benzol gelöst, zum Auffärben von gefärbten Stoffen, für sich, zum Nüanciren von Wachs, Oelen und Seifen. Schultz-Jul. III. 18; Lehne Nr. 12; Schultz, Chem. II. 2, 209; Léon Lefèvre, Les Matières colorantes I. 143; Ber. 10, 1576; 15, 22, 2814; 16, 1329; 17, 130, 876; 20, 904.

---

1) Soll heissen: I. Theil, Natürliche Systematik, Seite 15.

Ungefähr von gleicher Bedeutung wie Sudan ist das 1875 von Griess, 1876 von N. O. Witt hergestellte Chrysoin (B.), (M.); Akmegelb (L.); Chryseolin; Goldgelb (By.); Resorcingelb (A.), (K.); Tropäolin O (C.) u. s. w.: [b. Sulfanilsäure-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. Es ist ein braunes in Wasser orange lösliches Pulver, welches zum Färben von Wolle und Seide im sauren Bade benutzt wird. — Schultz-Jul. III. 83; Lehne Nr. 49; Handb. 716; Schultz, Chem. II. 2, 220; Ber. 11, 2195; Lefèvre 169.

Von hierher gehörenden nachfolgenden Patenten sind von wissenschaftlicher Bedeutung die im Auszug mitgetheilten 46 479, 66 975, 79424 (dieses Patent wiederholt sich unter Hinweis auf obige I. Art noch häufiger bei anderen Arten, da eine grosse Reihe der verschiedensten Individuen in seinem Patentanspruch genannt worden sind), 82 626, 85 233 und 87 976.

Bemerkt werden mag ein für alle Mal, dass Patente, die der Vollständigkeit halber an den verschiedensten Stellen des Buches immer wieder genannt werden mussten, ausführlicher dort erörtert werden, wo gerade der Schwerpunkt des Patentanspruches zu suchen ist. Nur wenn dessen verschiedene Farbstoffarten etwa von gleichwerthiger technischer Bedeutung sind, so erfolgt die genauere Besprechung schon an der ersten überhaupt möglichen Stelle, und die späteren Erwähnungen greifen dann hierauf zurück.

Pat. 40 890, Kl. 22, Dr. B. Fischer und Dr. H. Michaelis in Berlin.

Das Patent ist ohne technischen Werth, da Oxyazofarbstoffe dadurch gewonnen werden, dass man Diazoamidoverbindungen mit Phenolen verschmilzt. Nach diesem Verfahren wurden hergestellt die Combinationen: aus den Diazoverbindungen des Anilins, Toluidins und Xylidins mit den primären Componenten: Phenol, Resorcin und Orcin.

Pat. 43 433, Kl. 8 (By.). Wasserunlösliche Farbstoffe für Druckereizwecke: [b. Anilin-, Toluidin-, Xylidin-azo] b. pr. Phenol. (OH) bezw. Resorcin. $(OH)_2$.

Pat. 46 479, Kl. 22, Stanislaus v. Kostanecki in Mülhausen i. E.: V. z. D. nitrosirter Resorcinazofarbstoffe. Eingereicht d. 3. Juli 1888; aufgelegt d. 1. Okt. 1888; ertheilt d. 16. Jan. 1889.

Patentanspruch: V. z. D. nitrosirter Azofarbstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Resorcinazofarbstoffe, welche durch Combination von Resorcin mit den Diazoverbindungen folgender Amine und Aminsulfosäuren dargestellt werden: Anilin, o- und p-Toluidin, α-Naphtylaminsulfosäure von Neville & Winther, α-Naphtylaminsulfosäure von Witt, β-Naphtylaminsulfosäure der Bad. Anilin- und Sodafabrik, β-Naphtyl-

aminsulfosäure von Brönner, β-Naphtylaminsulfosäure von Dahl und β-Naphtylaminsulfosäure von Casella & Co.

Die Herstellung dieser in der Färberei zwar nicht angewandten, indessen einzig in ihrer Art dastehenden Nitrosoazoverbindungen soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

10 kg [b. Anilin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ werden unter Zusatz von 12,5 kg Natronlauge (36° B.) in 75 l Wasser gelöst, und 3,25 kg Nitrit in 5 l Wasser hinzugegeben. Diese Mischung lässt man unter guter Kühlung und starkem Rühren einlaufen in 9 kg Schwefelsäure, verdünnt mit 30 l Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man ab, wäscht gut aus und benutzt den Nitrosoazokörper in Pastenform. Er erzeugt auf eisengebeizter Wolle olivengrüne, fast schwarze waschechte Färbungen, auf chromgebeizter: braune Töne. Baumwolle muss vorher mordancirt werden. Gedruckt wird mit ihm auf die beim Nitrosoresorcin übliche Weise.

Pat. 60 500, Kl. 22 (By.): [b. o-, m- oder p-Amidobenzoësäure-, Amidophtalsäure-azo] b. pr. 1.3.5. Dioxybenzoësäure. $(OH)_2$. — Farbstoffe, die chromgebeizte Wolle echt anfärben, und für Druckereizwecke vorzüglich geeignet sind.

Pat. 61 571, Kl. 22, Dr. Ernst Täuber in Berlin: Die Combinationen: [b. Sulfanilsäure-, Metanilsäure-, 1.2.4. o-Toluidinsulfosäure-, 1.4.3 und 1.4.2. p-Toluidinsulfosäure-, Xylidinsulfosäure-azo] b. pr. Phenol. (OH) werden nitrirt, und die erhaltenen Nitrooxyazofarbstoffe durch Erhitzen mit Ammoniak auf 140° in die Nitroamidoazofarbstoffe umgewandelt.

Pat. 66 975, Kl. 22, Gesellschaft f. chem. Industrie in Basel. V. z. D. v. Trioxyazobenzol-m- und p-carbonsäure. Vom 29. Dez. 1891 ab; ausgelegt den 19. Sept. 1892; ertheilt den 4. Jan. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Trioxyazobenzol-p-carbonsäure, darin bestehend, dass Pyrogallol in saurer, stark abgekühlter Auflösung mit p-Diazobenzoësäure oder m-Diazobenzoësäure in Reaction gebracht wird.

Pyrogallol lässt sich wegen seiner grossen Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung nur äusserst schlecht mit Diazoverbindungen zusammenlegen: fast stets tritt reichliche Stickstoffentwicklung ein, und es entstehen Nebenproducte, welche nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Farbnüance bedeutend beeinträchtigen. Diese Uebelstände fallen fort, wenn man m- und p-Amidobenzoësäure anwendet und die Combination in mineralsaurer Lösung vornimmt; man erhält auf diese Weise 90 % der Theorie des reinen Farbstoffes: [b. m- oder p-Amidobenzoësäure-azo] b. pr. ?. Pyrogallol. $(OH)_2$. Das Verfahren ist das folgende:

13,8 kg p-Amidobenzoësäure in 200 l Wasser und 30 k Salzsäure IV. werden mit circa 7 kg Nitrit genau diazotirt, die stark abgekühlte Lösung in eine eiskalte wässrige Lösung von 12,5 kg Pyrogallol gegossen, und so lange (2—3 Tage) gerührt, bis keine freie Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Der neue Farbstoff scheidet sich als chocoladebraune Masse ab, die man filtrirt, auswäscht und als Paste zur Färberei verwendet. Er löst sich mit orangebrauner Farbe nur schwer in heissem Wasser, sehr leicht dagegen in kohlensauren Alkalien, aus welcher Lösung er durch Säurezusatz wieder abgeschieden wird. Mit Chrombeize auf Wolle oder Baumwolle gefärbt, erzeugt der Pyrogallolfarbstoff sehr wasch- und lichtechte Töne, welche je nach der Intensität zwischen gelbbraun und rothbraun variiren und sehr schönen gelben Ueberschein besitzen.

Pat. 71 442, Kl. 22 (By.): [b. o-, m- und p-Amidobenzoësäure-, Amidophtalsäure-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. Derartige Verbindungen können in saurer Lösung nitrosirt, und die so erhaltenen Farbstoffe zum Färben gebeizter Wolle angewandt werden, da sie mit Metallen feste und beständige Lacke bilden.

Pat. 79 425, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Amidotriazinen. 23. Febr. 1894; 19. Febr. 1895.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen unter Anwendung des in den Patentschriften Nr. 76 491[1] und Nr. 78 006[2] gekennzeichneten Gruppe von Amidotriazinderivaten, darin bestehend, dass man die Diazo- oder Tetrazoverbindungen dieser Substanzen combinirt mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren.

Lässt man Aldehyde einwirken auf Chrysoïdine, d. h. auf diejenigen Producte, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren auf m-Diamine entstehen, so bilden sich farblose einsäurige Basen:

N
R-N
R-HC -NH_2
N

die durch ihre grosse Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien ausgezeichnet sind. Sie bleiben selbst durch Erhitzen mit concentrirter Mineralsäure unter Druck auf 170—180 unverändert, und lassen sich leicht in Diazoverbindungen überführen. Aus salzsaurem Diamidoazobenzol und

1) Ber. 27, 4: 954. 2) Ber. 28, 4: 199.

Benzaldehyd erhält man die in kleinen Nadeln krystallisirende Base von Schmelzpunkt: 230⁰ C.:

N
$C_6H_5 . N$
$C_6H_5 . HC$ — NH_2
N

welche sich in Mono- und Disulfosäuren überführen lässt. Zweisäurige Basen erhält man, wenn man tetrazotirte Diamine oder deren Sulfosäuren mit 2 Molecülen eines m-Diamins kuppelt und derartige „Chrysamine" dann mit Aldehyden condensirt. So ist z. B. das Triazin aus Tetrazodiphenyl und m-Phenylendiamin einerseits, und Benzaldehyd andererseits, ein hellgraues in Säuren leicht lösliches Pulver, welches sich in eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung überführen lässt. — Aehnliche Eigenschaften hat das Triazin, welches aus Benzaldehyd und b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ entsteht.

Diejenigen Amidotriazine, welche einen rein basischen Charakter besitzen, liefern in der Regel dann wasserlösliche Farbstoffe, wenn ihre Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren combinirt werden; Amidotriazine, welche saure Gruppen, Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, seien dieselben nun in dem Chrysoïdin schon vorhanden gewesen oder erst durch nachfolgende Sulfurirung des Amidotriazins eingeführt bezw. vermehrt worden, können dagegen in der Regel auch mit Aminen, Diaminen, Phenolen und Amidophenolen zu wasserlöslichen Producten combinirt werden.

Einen Einfluss auf die tinctoriellen Eigenschaften üben sowohl die mit den Amidotriazinen zu vereinigenden Componenten, als auch namentlich die zur Verwendung gelangenden Amidotriazine selbst aus; wesentlich bestimmend für den letzteren Einfluss ist das dem Amidotriazin zu Grunde liegende Glied der Chrysoïdingruppe: Amidotriazine, welche Naphtalinreste enthalten, liefern etwas dunklere Nüancen, ebenso diejenigen Amidotriazine, welche Diphenylreste enthalten; diejenigen Farbstoffe, welche sich von Amidotriazinen ableiten, bei deren Herstellung Diamine zur Verwendung gelangten, haben ausserdem Affinität zur vegetabilischen Faser; dagegen ist, was die Nüance betrifft, im allgemeinen kein sehr wesentlicher Unterschied zwischen den ensprechenden Farbstoffen, welche von basischen Amidotriazinen oder von Sulfosäuren derselben abgeleitet sind.

Die Herstellung der neuen Farbstoffe mag an nachfolgenden typischen Beispielen erläutert werden.

I. 30 kg des Amidotriazins aus Benzaldehyd und Diamidoazobenzol werden mittelst 7 kg Nitrit in saurer Lösung diazotirt; die als Niederschlag ausgeschiedene schwerlösliche Diazoverbindung lässt man in eine bis zum Schluss alkalisch gehaltene Lösung von 35 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium (R-Salz) einlaufen. Der gebildete Farbstoff scheidet sich nahezu völlig aus. Er färbt Wolle in saurem Bade schön roth.

In analoger Weise lassen sich rothe bis violettrothe Farbstoffe darstellen, wenn die Naphtoldisulfosäure durch andere Sulfosäuren der Naphtole, Dioxynaphtaline und Amidonaphtole ersetzt wird.

In analoger Weise kann die vorstehende Diazoverbindung mit Aminen, Phenolen etc. combinirt werden, wobei Farbstoffe entstehen, deren Nüancen von orange bis roth, rothbraun und rothviolett gehen.

II. 46 kg der durch Sulfuriren des in Beispiel I erwähnten Amidotriazins dargestellten Disulfosäure werden diazotirt und mit der dem Nitritverbrauch entsprechenden Menge β-Naphtol in ätzalkalischer Lösung combinirt; aus der mit Säure neutralisirten Lösung wird der leicht lösliche Farbstoff durch Kochsalz niedergeschlagen; er färbt Wolle gelbstichig roth.

Gelbe, rothe, braunrothe und violette Farbstoffe entstehen beim Ersatz des β-Naphtols durch andere Componenten, Amine, Phenole u. s. w.

III. 36 kg des Amidotriazins aus p-Nitranilin, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden mit der entsprechenden Menge Nitrit diazotirt, und in die alkalische Lösung von 36 kg α-naphtol- ε-disulfosaurem Natrium einlaufen gelassen; nach ca. 12stündigem Rühren wird aufgewärmt, und der Farbstoff ausgesalzen und abgepresst. Er löst sich in Wasser mit kirschrother Farbe und färbt Wolle in saurem Bade bläulichroth.

IV. 55,4 kg des Amidotriazins aus β_1 β_4-Naphtylendiamindisulfosäure, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in eine Lösung von 22 kg Resorcin in 50 l Natronlauge von 40° B. und 1000 l Wasser unter gutem Rühren einlaufen gelassen. Nach Stehenlassen über Nacht wird aufgewärmt; der leicht lösliche Farbstoff wird am besten in Form der freien Farbstoffsäure durch Säurezusatz abgeschieden, abfiltrirt und gepresst. Er färbt Wolle in saurem Bade braungelb.

V. 40,7 kg des Amidotriazins aus Diamidostilbendisulfosäure, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in die sodaalkalische Lösung von 23,9 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure unter Eiskühlung und gutem Rühren einfliessen gelassen. Nach eintägigem Stehen wird aufgewärmt, ausgesalzen, abfiltrirt und gepresst. Der in Wasser sehr leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle in saurem, Baumwolle im Seifenbade mit corinthenfarbener Nüance an.

VI. 31,6 kg des Amidotriazins aus Benzidin, Toluylendiamin und Benzaldehyd werden diazotirt und in essigsaurer Lösung combinirt mit 24,5 kg naphtylaminsulfosaurem Natrium F. Nach längerem Rühren wird aufgewärmt, und der Farbstoff in sein Natriumsalz übergeführt, ausgesalzen, abfiltrirt und gepresst. Er ist in Wasser ziemlich schwer löslich und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle orangefarbene Töne.

Pat. 82 626 (By.): [b. p-Amidobenzylamin-azo] b. pr. Phenole. (OH)x. Derartige Farbstoffe bilden mit Mineralsäuren wasserlösliche Salze.

Pat. 85 233, Rud. Geigy in Basel: [b. p-Amidobenzaldehyd-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. Der Farbstoff lässt sich mit Phenylhydrazin zum Hydrazonazofarbstoff condensiren.

Pat. 87 976 (B.): Als Zwischenproduct ist genannt worden: [b. Anilin-, und o-Toluidin-azo] b. pr. Phenol. (OH).

Pat. 89 911, Kl. 22 (M.): Als Zwischenkörper wird erwähnt die Verbindung: [b. Sulfanilsäure-azo] b. pr. Phenole (OH).

Ferner gehören hierher: Die versagten Patentanmeldungen: F. 2084: [b. Nitro-, Chlor-, Brom-, p-Sulfanilsäure-azo] b. Phenole. (OH)x; F. 6114 und Patentanmeldung: C. 2643: [b. Primulin-azo] b. Phenole. (OH)x: Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden nach dem Trocknen durch Erhitzen mit 30grädiger Bisulfitlösung wasserlöslich gemacht. Ferner die Arbeiten in Berichte: 20, 1119 und 30, 2598.

II. Art (I. 20): (inact. b) b. OH. pr. Oxyazofarbstoffe:

Pat. 6715, Kl. 22 (P.): [inact. b. p-Nitranilin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. Ohne Bedeutung.

Pat. 65 080, Kl. 22, Société anonyme: [b. Benzoyl-p-phenylendiamin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$, färbt ungebeizte Baumwolle.

Pat. 67 261. Zwischenproducte hergestellt nach 2d der Beschreibung [inact. b. p-Nitranilin-, oder Acet-p-phenylendiamin-azo], b. pr. Phenole. (OH)x. Patentanmeldung F.: 2084, cf. I. Art. S. 48.

III. Art (I. 20): (act. b) b. OH. pr. Oxyazofarbstoffe: Pat. 67 261; cf. II. Art. S. 48.

IV. Art (I. 21): (auxo. b) b. OH. pr. Oxyazofarbstoffe:

Wennschon eine Reihe von Combinationen der vierten Art sich durch die bemerkenswerthe Eigenschaft auszeichnen, vorzüglich auf Metallbeizen zu ziehen, so hat sich doch keine in der Technik besonders einzubürgern vermocht, da sie im Preise nicht mit Salicylsäurefarbstoffen, welche die gleichen Eigenschaften besitzen, concurriren können. — Eine beschränkte

Anwendung findet das L a n c a s t e r g e l b von Peter Griess, hergestellt nach dem Verf. des Pat. 3224.

Pat. 3224, Johann Peter Griess in Stapenhill (Burton on Trent, Engl.) V. z. D. v. Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen vom 12. März 1878.

Patentanspruch: Verf. z. Darstellung von Azofarbstoffen vermittelst der paarweisen Combination von je einem der unten angeführten Diazophenole mit je einem der unten erwähnten Phenole.

Das Griess'sche Patent ist von bedeutendem historischen Interesse, da es das erste deutsche A z o f a r b s t o f f - Patent ist und den Anstoss gegeben hat zu emsigem Suchen nach technisch verwerthbaren Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung, aber erhöhter Wirkung.

Die Erfindung bezweckt die Darstellung gelber, rother, brauner, violetter und anderer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Diazophenolen auf Phenole und deren Substitutionsderivate. Während bis dahin n u r das Diazobenzol und seine Homologen zur Erzeugung verwerthbarer Combinationen dienten, sollen also jetzt die Diazoverbindungen der Phenole als Ausgangsmaterialien für Farbstoffsynthesen benutzt werden, und zwar gelangen zur Anwendung:

die Diazoverbindung von	in Combination mit:
Amidonitrophenol (Ann. 113, 201).	P h e n o l.
Amidonitrochlorphenol (Ann. 113, 201).	Kresol aus Theer
Amidonitrobromphenol (Ann. 137, 205).	1. Naphtol. Philosophical Transact. III. 1864. 717.
Amidodichlorphenol (Ber. 2, 252).	
Amidodinitrophenol (Ann. 113, 201).	2. Naphtol (Ann. 152, 282)
Amidophenolsulfosäure (Journ. f. prakt. Chem. 8, 52; Ber. 7, 166; Ann. 147, 71).	1. Naphtolslfs., Schäffer, ebd. 2.6. Naphtolslfs., ebenda
o-Amidophenolslfr. (Ber. 7, 164).	R e s o r c i n
Amidochlorphenolslfs. (Journ. chem. Soc.: 9, 1117).	Orcin
Amidobromphenolslfs. (Journ. chem. Soc.: 10, 872).	Dioxynaphtalin
Amidojodphenolslfs. (Journ. chem. Soc.: 10, 870).	(Ann. 144, 124).
Amidonitrokresol (Ber. 2, 206).	Dioxynaphtalinsulfosäure
Amidokresolslfs. (Ann. 109, 135).	(durch Erhitzen von 1
Amidosalicylsäure (Schmitt, Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1864, 384).	Theil Dioxyn'alin mit 2 Theilen conc. Schwefel-
Amidosulfosalicylsäure (Ber. 10, 1702).	säure).

Darstellung der Combination: [auxo . b . Amidodinitrophenol-azo] b . pr . Phenol . OH.

10 kg Pikraminsäure werden in 50 l Wasser suspendirt und 50 l conc. Salzsäure 1,18 spec. Gew. hinzugegeben. Andererseits wird eine Auf-

lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in 50 l Wasser bereitet und langsam unter fortwährendem Rühren zu der Pikraminsäuremischung gesetzt. Man lässt nun eine Stunde stehen und trägt den hellgelben Brei des entstandenen Diazodinitrophenols in eine Lösung von 4,75 Carbolsäure in 100 l Aetznatronlösung, enthaltend 2,5 kg NaOH, unter fortwährendem Rühren ein.

Die Mischung färbt sich tief braunroth. Man überlässt sie mehrere Stunden sich selbst und scheidet den neuen Farbstoff durch Salzsäurezusatz ab. Man filtrirt, wäscht, presst den Niederschlag und bringt ihn am besten in Teigform zur Anwendung. Er kam als Lancaster Gelb (Lancaster Yellow) in den Handel und diente zum Färben von Wolle und Seide. — Sch.-Jul. II. 58; Friedl. I. 358; Schultz: II. 2, 208; Lefèvre 108.

Orceilline (H. R.), Fond rouge (Z.) ist die Combination: [auxo. b. Pikraminsäure-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$; färbt Wolle und Seide braunviolett. — Schultz: II. 2, 209; Lefèvre 181.

Pat. 29067, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten. 16. Dec. 1883.

Patentansprüche: 1. Die Ueberführung der in gebräuchlicher Weise erhaltenen Azofarbstoffe in wasserlösliche Bisulfitdoppelverbindungen durch Behandlung in geeigneten Medien mit schwefligsauren Salzen der Alkalien oder anderer Basen.

2. Die Erzeugung echter Färbungen durch Imprägniren der Textilfaser mit der Bisulfitlösung eines spritlöslichen Azofarbstoffes unter gleichzeitiger Anwendung oder Hinweglassung der gebräuchlichen Mordants, wie Thonerde, Eisen oder Chromoxydsalze, und nachherige Entwicklung der echten Farbe a) durch Dämpfen, b) durch Behandeln mit alkalischen Lösungen, c) durch Erhitzen mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes.

Wird ein Azofarbstoff, je nach seiner Löslichkeit in Alkohol oder Wasser, mit einer conc. Lösung von Alkalibisulfit stehen gelassen oder erwärmt, so tritt ein Farbenumschlag nach Gelb hin ein, und es entsteht die Doppelverbindung des Azofarbstoffes mit dem angewandten Bisulfit. Sie scheidet sich in krystallinischer Form ab und ist in Wasser mehr oder weniger löslich. Bei genügend feiner Vertheilung einer sonst nur spritlöslichen Farbe vollzieht sich diese Umwandlung oft auch ohne die Gegenwart von Alkohol. Diese Bisulfitverbindungen lassen sich durch die oben angegebenen Mittel wieder so zerlegen, dass die ursprüngliche Farbe rückerzeugt wird.

Pat. 52661, Kl. 22, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. (B.): Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln färbenden Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung

des Oxyamidodiphenyls. Vom 16. Juni 1888 ab; ausgelegt den 23. Aug. 1888; ertheilt den 4. Juni 1890.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Vereinigung der aus Oxyamidophenyl dargestellten Diazoverbindung mit Salicylsäure oder Resorcin oder mit 1. Naphtol. 4. monosulfosäure.

Diese Monoazofarbstoffe besitzen die merkwürdige Eigenschaft, ganz ähnlich den substantiven (aa) Disazofarbstoffen, ungebeizte Baumwolle anzufärben. Man gewinnt das p-Amido-p-oxydiphenyl, wenn man auf eine Lösung von 100 kg Benzidin und 20 kg Salzsäure 20 % in 1000 l Wasser bei 18° C. eine Lösung von 3,7 kg Natriumnitrit in 25 l Wasser unter beständigem Rühren einlaufen lässt. Nach einer halben Stunde giebt man 30 kg Salzsäure 20 % HCl hinzu und lässt 12 Stunden bei 15—18° C. stehen. Hierauf wird nach Zusatz von 22 kg Schwefelsäure (66° B.) aufgekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht, mit Natronlauge stark übersättigt und nach dem Erkalten filtrirt; das Filtrat übersättigt man mit Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene Salz des Oxyamidodiphenyls, presst es ab und kocht den Presskuchen zur Entfernung des beigemengten Oxydiphenyls mit der 5fachen Menge Alkohol von 96 % aus. Das zurückbleibende Chlorhydrat wird zur weiteren Reinigung aus schwach salzsaurem Wasser ein oder mehrere Male umkrystallisirt.

Pat. 60 373, Kl. 22 (By.): [auxo . b . Oxyamidodiphenyl u. s. w. -azo] b . pr . 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure $(OH)_2$ entsteht durch Kochen des „Zwischenkörpers“ [n = n . Benzidin-azo] b . pr . 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure (OH) mit angesäuertem Wasser bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle braunroth. — Engl. Pat. 11 663/1891; Franz. Pat. 214 756.

Pat. 60 500, Kl. 22 (By.): Die Farbstoffe: [auxo . b . o- und p-Amidosalicylsäure-, o-Amido-m-kresolcarbonsäure-, Amidosulfosalicylsäure-azo] b . pr . 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure $(OH)_2$ sind für Färberei und Druck geeignet.

Pat. 70 678, Kl. 22 (C.): [auxo . b . Amidobenzyldialkylamin-azo] b . pr . Phenol (OH) bezw. Resorcin $(OH)_2$. Letzte Combination ist das Tanninorange (C) des Handels. Es färbt tannirte Baumwolle gelb, und Leder wie Phosphin. — Friedl. III. 797; Sch.-Jul. III. Register; Amer. Pat. 515 100; Engl. Pat. 22 572/1892; Franz. Pat. 225 968; Lefèvre 189, 1500, 1531; vergl. Neuphosphin.

Pat. 71 230, Kl. 22 (O.): [auxo . b . Amidophenolsulfos. III. -azo] b . pr . Resorcin $(OH)_2$ bildet mit Thonerde, Chromoxyd u. s. w. festhaftende Lacke. — 71 441, (By.) Zwischenkörper: [auxo . b . Amidosalicylsäuren-azo] b . pr . Resorcin . OH. Die Farbstoffe werden nitrosirt; vergl. (auxo . b) b . OH . Fbst.

Pat. 87 257, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. von Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen. 23. April 1895; 29. Mai 1896.

Patentansprüche: I. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus aromatischen Amidoammoniumbasen von der allgemeinen Formel:

$$\text{aromat. Radical. } R \begin{cases} NH_2 \\ N(Alk)_3 \end{cases} X,$$

darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen derselben mit *Phenolen*, Aminen oder deren Derivaten kuppelt.

II. Als Ausführungsreform des durch Anspruch I geschützten Verfahrens die Anwendung desselben auf

m-Amidophenyltrimethylammonium m-Amidophenyldimethyläthylammonium m-Amido-p-methylphenyltrimethylammonium	diazotirt und gekuppelt mit	β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 Mol. *Resorcin*, $^1/_2$ Mol. Resorcin.

Amidoammoniumbasen können durch Reduction von Nitroammoniumbasen oder Azoammoniumbasen gewonnen werden, oder auch durch Alkyliren von Diaminen, in denen eine Amidogruppe vor der Alkylirung geschützt ist, und durch nachfolgende Regeneration jener Amidogruppe.

Die im Patentanspruch genannten Amidoammoniumbasen sind aus den entsprechenden Nitroderivaten durch Reduction gewonnen worden, und diese wiederum aus aromatischen Nitrobasen, z. B. m-Nitranilin, m-Nitrodimethylanilin durch Alkylirung oder auch durch Nitriren aromatischer Ammoniumbasen.

Beispiel: 1 kg Chlorzinkdoppelsalz oder die äquivalente Menge eines anderen Salzes des m-Amidobenzoltrimethylammoniums wird in 10 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 0,7 kg concentrirte Salzsäure und circa 0,195 kg Nitrit (durch Titration) diazotirt. Die Diazolösung lässt man einlaufen in eine schwach *essigsaure* Suspension von *Resorcin* und längere Zeit rühren, bis die Reaction auf Diazoverbindung verschwunden ist. Dann salzt man durch Kochsalz oder Chlorzink den Farbstoff aus.

In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe zusammengestellt.

	2 . Naphtol	m-Ph'en-diamin	Resorcin (Monoazo-farbstoff)	Resorcin (prim. Dis-azofarbstoff)
m-Amidophenyltri-methylammonium.	Gelbrothes Pulver; löslich in Wasser mit rothgelber Farbe;	Gelbbraunes Pulver, in Wasser braungelb,	Gelbes kryst. Pulver in Wasser reingelb,	Röthlich braunes Pulver, in Wasser bräunlich gelb,
m-Amidophenyldi-methyläthylammon.	in conc. Schwefelsäure: carminroth	in conc. H_2SO_4 gelbbraun löslich.	in conc. H_2SO_4 gelb löslich.	in H_2SO_4 gelbbraun löslich.
m-Amido-p-methyl-phenyltrimethyl-ammonium (diazotirt und combinirt mit):	Mennigrothes Pulver, in Wasser rothgelb, in conc. H_2SO_4 violettroth löslich.	Braunes krystallinisches Pulver, in H_2O braungelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.	Dunkelgelbes Pulver, in Wasser reingelb, in H_2SO_4 hellgelb löslich.	Braunes Pulver, in Wasser bräunlich gelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.

Alle diese basischen Azofarbstoffe färben tannirte Baumwolle und zeigen nicht die Säureempfindlichkeit der gewöhnlichen basischen Azofarbstoffe.

Diesem ähnlich ist Pat. 87584, Kl. 22 (M.): [auxo . b . p-Amidophenyltrimethylammonium-azo] b . pr . Resorcin $(OH)_2$ und

Pat. 87 585, Kl. 22 (M.): [auxo . b . Amidodimethyl-p-phenylendiamin-azo] b . pr . Resorcin $(OH)_2$ wird mit Jodmethyl unter Druck umgesetzt in [auxo . b . Amidotrimethylammonium-p-amidobenzol-azo] b . pr . Resorcin $(OH)_2$. Vergl. Pat. 70 678: Tanninorange, S 51.

Patentanmeldung F. 6114, Kl. 22; (versagt) Absatz 7, 9 und 10: [auxo . b . Amido-p-oxybenzoësäure-, Amidosulfosalicylsäure-, Amidosulfokresolcarbonsäure-azo] b . pr . Phenol (OH) bez. Resorcin $(OH)_2$.

Patentanmeldung G. 8266, Kl. 22; zurückgezogen; J. R. Geigy & Co. in Basel: [auxo . b . Amidophenolsulfosäuren-azo] b . pr . (?) Pyrogallol u. s. w.

II. Gattung: (I. 21): (n) b . OH . pr . Oxyazofarbstoffe sind noch weniger zahlreich als die der vorhergehenden Gattung; bestimmte Repräsentanten sind nur bekannt geworden von den beiden ersten Arten:

I. Art (I. 21): (n) b . OH . pr . Oxyazofarbstoffe:

Pat. 22 547, Kl. 22, Farbfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a/M. Neben der Umwandlung von 2 . N'ol . 6 . sulfosr. in die entsprechende 2 . N'amin . 6 . sulfosr. wird beansprucht die Darstellung von Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung dieser Säure und Phenolen u. s. w.; also auch [n . 2 . N'amin . 6 . sulfosr.-azo] b . pr . Phenole $(OH)x$.

Pat. 27378, Kl. 22, Dr. Ludw. Landshoff in Berlin giebt in der Patentbeschreibung an, dass ganz allgemein die Combinationen: [n.2. Naphtylaminpolysulfosrn.-azo] b.pr. Phenole (OH)x in ihrer Nüance zwischen Gelb, Orange und Braun sich bewegen.

Pat. 27346, Kl. 22, Louis Freund's Säuren, diazotirt und combinirt mit Phenol, Orcin und Resorcin ergeben rothorange bis braunorange färbende Azoverbindungen. Das Pat. ist der Behandlung des Stoffes wegen interessant; denn man ersieht daraus den Umfang des Gebietes, der damals durch ein einziges Pat. belegt werden konnte.

Pat. 43433, Kl. 22 (By.): [n.1. und 2. Naphtylamin-azo] b.pr. Phenol (OH) bez. Resorcin $(OH)_2$ soll auf der Faser erzeugt werden, indem man sie mit der verdickten Diazoverbindung der Basen vorbehandelt und dann durch eine alkalische Lösung der Componenten passiren lässt.

Pat. 43740, Kl. 22 (C.): [n.2.N'amin.7.sulfosäure-azo] b.pr. Phenole (OH)x.

Pat. 46479, Kl. 22, v. Kostanecki: [n.1.4-, 1.5-, 2.5-, 2.6-, 2.7- und 2.8. Naphtylaminslfs.-azo] b.pr. Resorcin $(OH)_2$: nitrosirt. Vergl. I. Gattung, I. Art, S. 43.

Pat. 89911, Kl. 22 (M.) als Zwischenproduct genannt: [n.1. Naphtylamin-, und 1.4. Naphtylaminslfs.-azo] b.pr. Phenol (OH).

II. Art: (I. 21): (inact. n) b.OH.pr. Oxyazofarbstoffe.

Pat. 6715, Kl. 22 (P.): [inact. n. Nitronaphtylamin-azo] b.pr. Resorcin $(OH)_2$. Vergl. I. Gattung, II. Art, S. 48 und die versagte Patentanmeldung: F. 2084: [inact. n. Nitronaphtylaminsulfosäuren-azo] b.pr. Phenole (OH)x.

Von den übrigen noch möglichen zwei Arten (I. 21, 22) sind keine Vertreter bekannt.

II. Familie: b.NH_2.pr. **Amidoazofarbstoffe** (I. 22).

I. Gattung: (b) b.NH_2.pr. Amidoazofarbstoffe (I. 22, 23). Diese Gattung ist von hervorragender Bedeutung durch die Chrysoïdine, Farbstoffe, die schon seit länger als 20 Jahren mit gutem Erfolge in der Färberei verwandt werden.

I. Art: (b) b.NH_2.pr. Amidoazofarbstoffe (I. 23). Chrysoïdin (A.), (B.), (By.); Chrysoïdin G, R, J, Y u. s. w. wurde 1875 von Caro, 1876 von Witt erfunden. Es kommt als salzsaures Salz der Combination: [b. Anilin-azo] b.pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ in den Handel, und zwar entweder als ein rothbraunes krystallinisches Pulver, oder als grosse

schwarzbraune glänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit brauner Farbe. Zusatz von Natronlauge erzeugt einen rothbraunen Niederschlag, der in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich ist. In Schwefelsäure löst es sich braungelb, beim Verdünnen entsteht eine kirschrothe Lösung. Der Farbstoff dient zum Färben von Wolle, Seide und tannirter Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 16; Lehne Nr. 18; Handb. 661; Schultz, Chem. II. 2, 189; Nietzki III. 44; Hummel-Kn. 300; Lefèvre 141, 409, 443 und 444; Ber. 10, 213, 388, 350, 654. — Ganz ähnlich ist

Chrysoïdin RE: [b.o-Toluidin-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$. Lefèvre 181.

Alkalibraun, Alkalibraun R oder Benzobraun 5 R, erfunden 1887 von Arthur Green, ist die Combination: [b.Primulin-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$. Es ist ein dunkelbraunes, mit rother Farbe in Wasser lösliches Pulver. In seiner Lösung erzeugt Zusatz von Salzsäure eine dunkelbraune, Natronlauge eine rothe Fällung. Man verwendet es zum Braunfärben von ungebeizter Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 110; Lehne Nr. 76; Lefèvre 556, 560, 561.

Pat. 58271, Kl. 22 (By.) für Färberei und Druck: [b.Amidophtalsäure-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$. — Engl. Pat. 8299/1889; Franz. Patentzusatz zu 198521; Friedl. III. 617.

Pat. 65230, Kl. 22 (A.): [b.Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$; färbt ungebeizte Baumwolle rothbraun.

Pat. 70678, Kl. 22 (C.): [b.p-Amidobenzyldialkylamin-azo] b.pr. Diphenyl-, bezw. Ditolyl-m-phenylendiamin $(NH.R)_2$ färben tannirte Baumwolle braun. Vergl. Tanninorange S. 51.

Pat. 73369, Kl. 22 (B.): [b.Anilin-, o- und p-Toluidin-, Xylidin-, Primulin-azo] b.pr.(?) m-Phenylendiamindisulfos. $(NH_2)_2$. Vergl. Baumwollorange bei (b) b.NH_2 Amidoazofarbst. I. Gattung, I. Art, I. Sippe.

Pat. 79171, Kl. 22 (M.): [b.Thiobasis II-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ färbt ungebeizte Baumwolle gelborange. Vergl. (b) n.OH. Oxyazofarbstoff.

Pat. 79425, Kl. 22 (A.): Diazotirte Amidotriazine, combinirt mit Aminen. Vergl. (b) b.OH.pr. Oxyazofarbstoff S. 47, Beispiel II.

Patentanmeldung F. 2084: [b.Halogenamidobenzolsulfosäuren-azo] b.pr. Amine $(NH_2)x$.

II. Art: (inact. b) b.NH_2.pr. Amidoazofarbstoffe (I. 23).

Pat. 37021, Kl. 22, A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). — V. z. D. gelber basischer Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitranilin

u. s. w. und Metaphenylendiamin. Vom 5. August 1885. Erloschen im November 1886.

Patentanspruch: Die Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von diazotirtem m-Nitranilin, m-Nitro-o- und p-toluidin oder m-Nitroamidobenzoesäure auf die Salze des Metaphenylen- oder -toluylendiamins.

Azophosphin (L.): [inact. m-Nitranilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ war kurze Zeit als beizenfärbender Baumwollfarbstoff im Handel. Man erhält ihn, wenn man 13,8 kg m-Nitranilin in 24 kg Salzsäure und 20 kg Eis mit ca. 7 kg festem Natriumnitrit, event. unter Zugabe einer geringen Menge Nitritlösung, genauestens diazotirt und nach etwa einstündigem Rühren mit einer Lösung von 18 kg salzsaurem m-Phenylendiamin versetzt. Die Kuppelung wird am besten in salzsaurer Flüssigkeit vorgenommen, weil so ein constitutionseinheitlicher Körper gewonnen wird, der völlig frei von primärem Disazofarbstoff ist; sie geht verhältnissmässig schnell vor sich. Man lässt so lange rühren, bis eine abfiltrirte Probe der ausgesalzenen Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Soda keine Farbstoffbildung mehr erkennen lässt. Dann fällt man mit Kochsalz aus und reinigt ihn durch Umlösen aus säurehaltigem Wasser.

Der Farbstoff ist ein gelbbraunes, in angesäuertem Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver, welches, als salzsaures Salz einer bei 240° schmelzenden Base, von viel Wasser dissociirt wird. Aus der Lösung, die eine reingelbe phosphinartige Nüance besitzt, fällt Natronlauge die Base in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe auf. Tanningebeizte Baumwolle wird rothgelb angefärbt. — Friedl. I. 533; Lefèvre 157, 183; Engl. Pat. 14 962/1885; Franz. Pat. 171 154.

Patent 64 434, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. eines braunen Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol). Vom 25. März 1892 ab; ausgelegt am 2. Mai 1892; ertheilt am 3. Aug. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. eines braunen Farbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. m-Phenylendiamin combinirt, den erhaltenen Nitroamidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt und die entstandene Farbstoffbase in ihre Salze überführt.

Die in salzsaurer Lösung sich vollziehende Kuppelung der beiden Glieder des Farbstoffes: [inact. b. p-Nitroanilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ geht quantitativ vor sich. Man neutralisirt nach beendeter Reaktion, fügt eine Lösung von 60 kg kryst. Natriumsulfid (entsprechend 27,6 kg Nitranilin) hinzu und erwärmt auf 90° C. Das entstehende Triamidoazobenzol scheidet sich in braunen, glitzernden Krystallblättchen ab. Man filtrirt, löst sie in Salzsäure und fällt das Chlorhydrat durch Kochsalz aus.

Ungemischt bildet der Farbstoff rothbraune glänzende Krystallnadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe auflösen. Säureüberschuss macht die Lösung rothgelb, Natronlauge fällt aus ihr die Base in braunen Flocken bez. Krystallblättchen aus. Triamidoazobenzol: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ färbt tannirte Baumwolle violett- bez. schwarzbraun. Nitritzusatz zur sauren Lösung verwandelt eine der drei Amidogruppen und zwar diejenige des p-Phenylendiamins in die Diazogruppe, so dass man durch weitere Combination zu (b) Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel: R [azo-p-Phenylendiaminazo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ kommen kann.

Man kann auch zu demselben Farbstoff gelangen, wenn man diazotirtes Acet-p-phenylendiamin in essigsaurer Lösung mit m-Phenylendiamin kuppelt und dann die Acetgruppe abspaltet.

Pat. 65515, Kl. 22 (O.): [inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$; Zwischenproduct zur Darstellung eines primären Disazofarbstoffes.

Pat. 89091, Kl. 22 (A.): Zwischenproduct: Acet-p-ph'endiam. plus m-Ph'endiamin.

Pat.-Anm. F. 2080: [inact. b. m-Nitranilin-azo] b. pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$.

III. Art: (act. b) b. NH_2. pr. Amidoazofarbstoffe (I. 24).

Pat. 32502, Kl. 22: Monnet in La Plaine: [act. b. p-Phenylendiaminazo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$, soll entstehen aus der Monoazoverbindung des p-Phenylendiamins. Die Methode ist indessen technisch nicht durchführbar, man gewinnt dagegen denselben Körper: Brun P. M. (M.) Sch.-Jul. III. 37 glatt nach Pat. 64434. Vergl. S. 56.

Er wird verwerthet in Pat. 72395, Kl. 22 (A.) zur Darstellung von (b) Disazofarbstoffen.

IV. Art: (auxo. b) b. NH_2. pr. Amidoazofarbstoffe (I. 24).

In Pat. 75293, Kl. 22 (By.) dient die Combination [auxo. b. Amidosalicylsäure-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$, deren Herstellung in Beispiel I genau angegeben worden ist, zur Erzeugung primärer Disazofarbstoffe höherer Ordnung.

Pat. 87257, Kl. 22 (M.): [auxo. b. Amidoammoniumbasen-azo] b. pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$; vergl. (auxo. b) b. OH. pr. Oxyazofarbst. S. 48.

Pat. 87584, Kl. 22 (M.) und 87585, Kl. 22 (M.) ähneln dem vorangehenden.

Pat. 88 502 (By.): [auxo. b. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther-azo] b. pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$.

II. Gattung: (n) b. NH_2. pr. Amidoazofarbst. (I. 22, 24). Es sind nur wenige Exemplare der I. Art: (n) b. NH_2. pr. Amidoazofarbstoffe in beschränkter Anzahl bekannt geworden durch die Patente:

Pat. 27 378, Kl. 22, Lud. Landshoff: [n. Naphtylaminpolysulfosäuren-azo] Amine!!

Pat. 43 740, Kl. 22 (C.): [n. 2. Naphtylamin. 7. slfs.-azo] Amine!! und die schon mehrmals erwähnte, versagte Pat.-Anm. F. 2084.

III. Familie: b. NH_2. OH. pr. **Amidooxyfarbstoffe** (I. 18, 24).

Die wenigen Repräsentanten dieser Familie sind ohne jede technische Bedeutung, da die b. NH_2. OH. primären Componenten meist schwer zugänglich und deshalb theuer sind. Ausserdem aber sind die geeignet erscheinenden kuppelungsfähigen Körper zum Theil noch nicht auf ihre primären Eigenschaften hin untersucht worden, so dass einige der hier aufgeführten Combinationen noch mit einem starken Fragezeichen versehen sein sollten, so z. B. die Farbstoffe, in denen 1. Amido. 3. phenol. 4. sulfos. als „Component" fungirt. Man vergleiche deshalb mit dieser Familie die gewöhnlichen, also nicht primären b. NH_2. OH. Amidooxyazofarbstoffe: S. 118.

Pat. 70 678, Kl. 22 (C.): [auxo. b. o- und p-Amidobenzyldialkylamin-azo] b. pr. (?) m-Oxydiphenylamin. NH. C_6H_5. OH; vergl. Patentauszug bei Neuphosphin.

Pat. 71 229, Kl. 22 (O.). (Vergl. die entsprechenden nicht primären Farbstoffe.) [Amine der Benzolreihe-azo] b. pr. (?) Amidophenolsulfos. III. NH_2. OH. Unter Aminen der Benzolreihe sind verstanden: o- und p-Toluidin, Xylidin, m- und p-Anilinsulfosäure, 1.2.5-, 1.2.4-, 1.2.4-, 1.3.4. o- und p-Toluidinsulfos., Xylidinsulfos., Nitro-o-toluidin, Nitroxylidinsulfos., m-Amidobenzoësäure, m- und p-Amidoacetanilid, Acet-m-toluylendiamin.

Pat. 79 425, Kl. 22 (A.) zu vergleichen der Auszug bei (b) b. OH. pr. Oxyazofarbstoffe S. 45.

Pat. 82 626, Kl. 22 (By.): [auxo. b. p-Amidobenzylamin-azo] Amidophenole. OH. NH_2!!

Sonstige Combinationen sind enthalten in den Arbeiten: Lud. v. Goldberger: Ueber das Dimethyl-m-amidophenol u. s. w. Inaug.-Dissert.,

Zürich, gedruckt Budapest 1892; v. Meyenberg: Habilitationsschrift, Tübingen 1896; Bülow & Wolfs: Ber. 31, 488.

II. Ordnung: n.prim. Monoazofarbstoffe (der Naphtalinreihe) (I. 26).

I. Familie: n.OH.pr. Oxyazofarbstoffe (I. 26).

I. Gattung: (b) n.OH.pr. Oxyazofarbstoffe (I. 26). Die zahlreichsten und wichtigsten Individuen dieser Gattung fallen unter ihre I. Art; es sind die für sich vielfach verwertheten Azofuchsin- und Chromotropmarken; ausserdem aber beanspruchen einzelne dieser Combinationen noch deshalb besonderes Interesse, weil sie zur Darstellung von prim. Disazofarbstoffen, also als prim. Componenten, dienen. Nach dieser Richtung hin kommt indessen noch mehr die III. Art zur Geltung, da verschiedene der in ihr verwandten 1.8. Amidonaphtolsulfosäuren besonders leicht zwei Molecüle Diazoverbindung aufzunehmen vermögen; so z. B. die 1.8. Amidonaphtol. 4- und die 5. sulfosäure, bei denen es ziemlich gleichgültig ist, ob man zunächst in alkalischer Lösung mit dem ersten und dann in essigsaurer mit dem zweiten Diazomolecül zusammenlegt, oder umgekehrt. Anders dagegen liegt die Sache bei der 1.8. Amidonaphthol. 3.6. disulfosäure H, welche nur dann primäre Disazofarbstoffe zu bilden im Stande ist, wenn die erste Combination in essigsaurer Lösung vorgenommen wurde; nun erst lässt sich das zweite Diazomolecül, jedoch nur in alkalischer Lösung, mit dem vorgebildeten n.NH_2.OH.pr. Monoazofarbstoff kuppeln. — Von geringstem Interesse ist die zweite Art, da die weniger brauchbaren n.NH_2. primären Componenten nach mancher Richtung hin empfindlich und deshalb zur quantitativen Kuppelung wenig brauchbar sind.

I. Art: (b) n.OH.pr. Oxyazofarbstoffe (I. 26). Als vielfach gebrauchte primäre Componenten dieser Art werden angewandt: 1. Naphtol, welches, wie schon lange bekannt, unter geeigneten Bedingungen an Kohlenstoff 2 und 4 je eine Azogruppe zu binden vermag. Weit wichtiger aber sind die 1.8. Dioxynaphtalin. 3. und 4. monosulfosäuren, die 1.8. Dioxynaphtalin. 3.5 und 3.6. disulfosäuren und die 2.3. Dioxynaphtalin. 6. sulfosäure.

Es sollen indessen unter diese Art, der Vollständigkeit halber, auch solche Combinationen mit aufgeführt werden, deren Componenten noch

nicht experimentell als „primäre“ erkannt worden sind, bei denen jedoch die theoretische Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass sie zu dieser Gruppe von combinationsfähigen Körpern gehören. Selbstverständlich finden sich ihre Azoverbindungen nochmals angeführt bei den entsprechenden nicht primären — gewöhnlichen — Monoazofarbstoffen.

Der einfachste (b) n.OH.pr. Monoazofarbstoff ist die neuerdings von Witt (Ber. 30, 2625) genauer untersuchte Combination:

[b. Anilin-azo] n.pr. 1. Naphtol (OH). Zu seiner Darstellung werden 93 gr Anilin in einem Gemisch von 200 ccm reiner rauchender Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst. Die von aussen mit Eis gekühlte Lösung wird durch Zufliessenlassen der theoretischen Menge Nitrit in möglichst concentrirter wässriger Lösung diazotirt. Die erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man nunmehr in die vorher bereitete, abgekühlte Lösung von 155 gr 1. Naphtol in 2000 ccm Alkohol einfliessen. Das Gemisch wird 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei sich die Flüssigkeit mit schimmernden blauschwarzen Krystallen erfüllt, welche abgesaugt und mit Alkohol vollständig ausgewaschen werden. Der gewonnene Körper ist das salzsaure Salz obiger Verbindung.

Sie besitzt also ausgesprochen basischen Character und gleicht auch wiederum in ihrem Verhalten vollkommen den Amidosäuren; denn sie verbindet sich fast ebenso willig mit Metalloxyden, wie mit starken Säuren. Mit Kalilauge erhält man grosse, braunrothe, metallglänzende Krystalle, welche in Wasser mit leuchtend orangerother Farbe löslich sind. Versetzt man die concentrirte Lösung mit einem starken Ueberschuss von Salzsäure, so wird sie tief rothviolett und scheidet die schimmernden blauen Krystalle des salzsauren Salzes ab. Der freie Farbstoff kann nur durch Fällung mit Essigsäure erhalten werden. Er bildet dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Bronceglanz und löst sich in Alkohol mit orangerother Farbe. Die Aether des Farbstoffes sind Basen, die mit Säuren rothviolette Salze bilden.

Orange I, Naphtolorange, Tropäolin OOO Nr. 1, von Griess, Roussin & Witt unabhängig 1876 erfunden, ist die Combination: [b. Sulfanilsäure-azo] n.pr. 1. Naphtol (OH): ein rothbraunes, in Wasser orangeroth lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in seiner wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag. Es dient zum Färben von Wolle und Seide und wird viel verbraucht, weil es der Waare einen leuchtenden Schein verleiht. Es ist nicht echt gegen Schwefligesäure und widersteht auch dem Tageslicht nicht besonders gut. — Sch.-Jul. III. 84; Lehne Nr. 50; Handb. 716; Hummel-Kn. 305. — Die freie Säure bildet schwarze, grün-

schillernde Blättchen, das Kalksalz ist unlöslich und amorph. — Nietzki III. 57; Ber. 14, 1996; Anm. 211, 61; Lefèvre 169.

Echtbraun (M.): [b. Xylidinsulfosäure-azo] n. pr. 1. Naphtol (OH), braunes, in Wasser braunroth lösliches Pulver. Dient zum Färben von Wolle, besonders für Web- und Strickgarne, von Seide als Untergrund, von Leder, Jute u. s. w. — Schultz, Chem. II. 2, 236; Hummel-Kn. 306; Lefèvre 197.

Ferner: Ber. 16, Liebermann: Zur Geschichte der Azonaphtolfarbst.

Pat. 26642, Kl. 22, Société anonyme de St.-Denis: 1. Naphtolcombinationen.

Pat. 40890, Kl. 22, Fischer & Michaelis: Diazoamidoverb. mit mit 1. Naphtol verschmolzen.

Pat. 40893, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. von Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure. Vom 7. Decbr. 1886.

Die Patentansprüche beziehen sich nicht auf die Darstellung von Farbstoffen, sondern nur auf die für die Azofarbstofftechnik wichtigen Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäuren. Man gewinnt sie aus der Naphtalintetrasulfosäure, die erhalten wird, wenn man 100 kg reines Naphtalin in 500 kg rauchende Schwefelsäure (40 % SO_3) einträgt und im Oelbad langsam auf 160° C. erhitzt. Nach 9 Stunden ist die Tetrasulfurirung beendet; man giesst die Schmelze in Wasser und stellt das Natronsalz dar.

Aus ihm erhält man eine 1. Naphtoltrisulfosäure, indem man 100 kg in möglichst wenig Wasser löst, 60 kg Aetznatron hinzufügt und in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel auf 180° C. 6 Stunden lang erhitzt. Dann schöpft man die Schmelze in Wasser aus, säuert an, kocht die schweflige Säure vollkommen (!) aus und neutralisirt mit Soda. Die Lösung kann direct zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden. Die Combinationen mit Di- oder Tetrazoverbindungen sind gelbroth bis blauviolett, in Wasser ausserordentlich leicht löslich, ziehen langsam auf Wolle und liefern deshalb gleichmässige Ausfärbungen.

Erhitzt man die Natronschmelze anstatt auf 180° C. langsam auf 250° C., und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben worden ist, so erhält man dioxynaphtalindisulfosaures Salz, welches prim. Mono- und Disazofarbstoffe zu liefern im Stande ist, die gelb-rothbraun färben; Tetrazoverbindungen bilden violette bis blaue Disazofarbstoffe. Es wurden dargestellt die prim. Disazofarbstoffe aus einem Molecül Dioxynaphtalindisulfosalz und 2 Molecülen

Anilin	Amidophenol-	1. Amidonaphtalin
Toluidin	äther	2. Amidonaphtalin
Xylidin		
Cumidin		

und deren Sulfo- und Carbonsäuren,

Ausserdem der (aa) Disazofarbstoff:

n . pr . Dioxyn'alindislfs. $(OH)_2$ (Pat. 40 893) [azo - Benzidin-azo] n . pr . Dioxyn'alindislfs. $(OH)_2$. Es erscheint zweifelhaft, ob sich thatsächlich die im Patent genannte Verbindung [Benzidin -azo / -azo] n . pr . Dioxyn'alindisulfsäure $(OH)_2$ durch Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodiphenyl auf 1 Molecül des pr. Componenten bildet.

Pat. 42 270, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. von gelbbraunen und rothbraunen Azofarbstoffen aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Pat. 42 261. Vom 8. Oct. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. von gelbbraunen und rothbraunen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aus Anilin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin und α-Naphtylaminsulfosäure mit der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes 42 261 combinirt.

Die Combinationen finden sich auch bei den gewöhnlichen Oxyazofarbstoffen aufgeführt, da es zweifelhaft sein dürfte, ob die genannte Dioxynaphtalinsulfosäure zu den primären Componenten zu rechnen ist. Sie wird erhalten durch Verschmelzen der nach Pat. 38 281 dargestellten Naphtalintrisulfosäure mit Aetznatron bei 280° C.

Pat. 43 433, Kl. 22 (By.): [b . Anilin-, Toluidin- u. s. w. azo] n . pr . 1 . N'ol (OH) bezw. Dioxyn'alin $(OH)_2$.

Pat. 54 116, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. fuchsinrother Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S. Vom 25. Oct. 1889; ausgelegt den 17. März 1890; ertheilt den 24. Sept. 1890.

Patentanspruch: V. v. D. von fuchsinrothen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin, Cresidin, Anilin und Toluidinmonosulfosäuren auf diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäure einwirken lässt, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Patentes 40 571 entsteht.

Einige Dioxynaphtalinsulfosäure-S-combinationen kommen als Azofuchsine in den Handel. Besonders zu nennen sind:

Azofuchsin B: (By.), ist das Natriumsalz der Verbindung: [b . o-Toluidin-azo] n . pr. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure $(OH)_2$. Es färbt Wolle

fuchsinroth und zeichnet sich nicht nur durch die besondere Schönheit und Echtheit seiner Färbungen aus, sondern besitzt auch die werthvolle Eigenschaft, dichte Gewebe bei längerem Kochen gleichmässig zu färben; beim Behandeln mit Fluorchrombeize lassen sich die Wollfärbungen, ähnlich wie diejenigen der Chromotrope, in blauschwarz umwandeln. Ausserdem wird der Farbstoff vielfach im Wolldruck angewandt. Er stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches sich leicht in heissem Wasser mit blaurother Farbe löst. Salzsäure scheidet es aus seiner Lösung zum Theil als rothbraunen Niederschlag ab, Natronlaugezusatz bläut. In Schwefelsäure löst es sich violett, beim Verdünnen schlägt die Farbe nach Fuchsinroth um. — Sch.-Jul. III. 44; Lehne Nr. 188; Handb. 731; Nietzki 61; Lefèvre 183; Amer. Pat. 466 841; 468 142; Engl. Pat. 18 517/89; Franz. Pat. 203 744.

Azofuchsin G (By.): ist das Natriumsalz der Combination: [b. Sulfanilsäure-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs. $(OH)_2$. Es ähnelt in allen seinen Eigenschaften vollkommen der Marke G, färbt indessen um ein Geringes röther und egalisirt selbst im stark sauren Bade. Es dient vielfach zur Herstellung von Modetönen. Azofuchsin kommt als rothbraunes, blauroth lösliches Pulver in den Handel. Salzsäurezusatz macht die Lösung gelber, Natronlauge blauer, Schwefelsäure löst rothviolett, Wasserzusatz verändert die Farbe in bläulichroth. — Sch.-Jul. III. 87; Lehne Nr. 189; Handb. 731; Nietzki 61; Lefèvre 171; Friedl. II. 316.

Pat. 58 271, Kl. 22 (By.): [b. Amido- und -sulfobenzoësäure-azo] n. pr. (?) 1.8. Dioxynaphtalin $(OH)_2$; und [b. Amidophtalsäure-azo] n. pr. 1. Naphtol (OH) für Färberei und Druck.

Pat. 59161, Kl. 22 (M.): [b. Anilin-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure $(OH)_2$.

Pat. 60494, Kl. 22 (By.): [b. o-, m- und p-Amidobenzoësäure-, Amidosulfobenzoësäure-, Amidophtalsäure-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalinmono- und disulfosäuren $(OH)_2$.

Pat. 61 692, Kl. 22 (B.): [b. Safranine-azo] n. pr. 1. Naphtol (OH).

Pat. 64 071, Kl. 22 (By.): [b. m-Xylidin- und ψ-Cumidinsulfosäure-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin-α-mono- und disulfos. S $(OH)_2$.

Pat. 69 095, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindislfs. Vom 14. Mai 1890; ausgelegt den 16. Juli 1891; ertheilt den 26. April 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. neuen Azofarbstoffen, welche die Eigenschaften von Säurefarbstoffen und echten Beizenfarbstoffen in sich ver-

einigen, darin bestehend, dass man die Diazo- bez. Tetrazoverbindungen nachstehender Basen auf diejenige Dioxynaphtalindislfs. einwirken lässt, welche entsteht, wenn man die Naphtosultondislfs. des Pat. 56 058 mit Aetzalkalien verschmilzt.

Unter den oben erwähnten Basen sind verstanden: Anilin, as-, m-Xylidin, ψ-Cumidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Toluidinslfs., Amidophenolslfs., as-m-Xylidinslfs., Naphtionsäure, β-Naphtylaminslfs., β-Naphtylamindislfs. (Brönner), α-Naphtylamindislfs. G (Dahl), β-Naphtylamindislfs. R, β-Naphtylamintrislfs., Naphtalidinslfs., Amidoazobenzolslfs., m-Nitranilin, p-Nitranilin, m-Amidobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure, o-Amidosalicylsäure, p-Phenetidin, p-Amidosalicylsäure, Amido-p-oxybenzoësäure, o-Phenetidin, o-Anisidin, p-Anisidin, o-Amido-p-Kresolmethyläther, Amidonaphtolmethyläther, Benzidin, Tolidin, Diäthoxybenzidin, Dimethoxybenzidin, m-Diamidodiphensäure.

Die im Patentanspruch genannte 1.8. Dioxynaphtalin.3.6. disulfosäure hat den Trivialnamen Chromotropsäure erhalten. Sie entsteht durch Verschmelzen der 1. N'ol. 3. 6. 8. trisulfosäure oder der 1. 8. Naphtosulton. 3. 6. disulfosäure des Pat. 56 058, welche man erhält durch Nitriren und Reduciren der Naphtalin. 3. 6. 8. trisulfosäure, und Umwandlung der gewonnenen 1. Amidonaphtalin. 3. 6. 8. trisulfosäure, nach bekannten Methoden, in die 1. N'ol. 3. 6. 8. trisulfosäure. Ferner lässt sie sich gewinnen durch Diazotiren und Verkochen der 1.8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. Die mit ihrer Hülfe hergestellten Azofarbstoffe zeichnen sich vor den seither im Gebrauch befindlichen dadurch aus, dass sie, in Folge ihrer ganz besonderen Löslichkeit, hervorragend geeignet zum Wolldruck sind. Es gelingt mit ihnen ganz satte und egale Druckmuster zu erzeugen, im Gegensatz zu den bis dahin verwertheten ähnlichen Azofarben. In der Stückfärberei zeichnen sie sich durch auffallend gutes Egalisirungsvermögen aus, ausserdem aber noch durch die Eigenschaft, dass man durch Zusatz von verschiedenen Metallsalzen zur Färbeflotte, oder zur Druckpaste, oder durch die nachträgliche Einwirkung von Beizen mit ein und demselben Farbstoff, eine Reihe der verschiedenartigsten Nüancen herstellen kann, deren Ueberschein leuchtend ist, und deren Farbenton sich von Cochenille über Bordeaux, Prüne und Violett bis ins tiefste Schwarz erstreckt. Die neuen Farbstoffe haben wegen der Wandelbarkeit der mit ihnen erzeugten Farbtöne den Namen „Chromotrope“ erhalten. Ihr besonderes Verhalten ist bedingt durch die Peristellung der Hydroxygruppen des Componenten; ihre grosse technische Bedeutung gipfelt in der Thatsache, dass

bestimmte Repräsentanten dieser Gruppe ein Schwarz liefern, welches an Schönheit dem Blauholzschwarz keineswegs nachsteht. — Amer. Pat. 458 283; Engl. Pat. 9258/1890; 5904/1891.

Von derartigen Farbstoffen bringen die Höchster Farbwerke in den Handel: Chromotrop 2 R, 2 B, 6 B, 7 B, 8 B, 10 B und F B.

Chromotrop 2 R ist das Natriumsalz der Combination: [b. Anilinazo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs. $(OH)_2$. Der Farbstoff wurde im Jahre 1890 von Dr. Hermann Koch hergestellt, durch Kuppelung der aus 9,3 kg Anilin erhaltenen Diazobenzolchloridlösung mit einer 15proc. Lösung von 40 Th. dioxynaphtalindisulfosaurem Natron und 15 kg Soda oder besser noch der entsprechenden Menge Natriumacetat. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theil krystallinisch aus. Das Handelsproduct ist ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich ist, sich aber nicht löst in Alkohol und Aether. Auf dem Platinblech verbrannt hinterlässt es nur wenig Asche. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt unter Aufbrausen (Salzgehalt) eine fuchsinrothe Lösung, die beim Erhitzen dunkelbraunroth, beim Verdünnen roth wird. Kalte verdünnte Salpetersäure verändert den Farbstoff nicht, durch Kochen schlägt die Farbe nach Roth hin um. Natronlauge und Ammoniak lassen die Nüance der Lösung unverändert, durch Zusatz von Zinkstaub tritt Entfärbung ein. — Chromotrop 2 R wird in der Wollfärberei als rother, äusserst lichtechter Säurefarbstoff zur Herstellung von Misch- und Modefarben benutzt, ausserdem aber auch für Teppichgarne und in der Plüschfärberei und in der Färberei von Seidewollstoffen zur Herstellung von Changeantfarben, weil es nur die Wolle anfärbt. — Sch.-Jul. III. 25; Handb. 742; Friedl. III. 589; Die Theerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, 1896; Nietzki III. 66.

Pat. 70 345, Kl. 22, Leopold Cassella & Co., Frankfurt a/M. Verfahren zur Umwandlung von Azofarbstoffen aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. in die entsprechenden Farbstoffe der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. — Vom 19. Aug. 1891 ab; ausgelegt den 13. März 1893; ertheilt den 28. Juni 1893.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur Ueberführung der aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. H und Diazokörpern in saurer bez. neutraler Lösung gebildeten Azofarbstoffe in die entsprechenden Derivate der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. durch Behandeln derselben mit salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, oder Erwärmen ihrer Lösungen bei Gegenwart von Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien.

2. Die Ausführungsformen des durch den Anspruch I geschützten

Verfahrens, darin bestehend, dass die aus den Diazoverbindungen von m- und p-Amidobenzolslfs., o- und p-Toluidinslfs., m- und p-Nitranilin, Nitro-o- und p-toluidin, Amidoazobenzoldislfs., β-Naphtylaminslfs (β_1 β_3 und β_1 β_4), β-Naphtylamin-γ-dislfs., α-Naphtylamin-dislfs. der Patente 27 346 und 41 957 mit der α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-dislfs. H in saurer bez. neutraler Lösung gebildeten Farbstoffe mit salpetriger Säure, Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien in der angegebenen Weise behandelt werden.

Während im Allgemeinen die Amidogruppe in Componenten von Azofarbstoffen eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit besitzt, ist diejenige der H-säure, falls die letztere in saurer Lösung mit Diazoverbindungen gekuppelt worden war, verhältnissmässig locker, da sie sich besonders leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzen lässt. Als geeignetes Mittel zur Verwandlung wird die salpetrige Säure angegeben, die direct umsetzend wirken soll, ohne dass dabei als Zwischenproduct eine Diazoverbindung entsteht. Dieselbe Wirkung haben verdünnte Mineralsäuren und wässrige Alkalien. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Farbstoffe sind identisch mit den entsprechenden Azoderivaten der 1.8.Dioxynaphtalin.3.6.disulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Pat. 56 058 mit Aetzalkalien erhalten wird; sie zeichnen sich aus durch Egalisirungsvermögen und durch die Eigenthümlichkeit mit Metallbeizen unter Farbenänderung Lacke zu bilden.

Beispiel: 57 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Aequivalent p-Diazobenzolslfs. und 1 Aequivalent Amidonaphtoldislfs. H in schwach mineralsaurer, essigsaurer oder absolut neutraler Lösung entsteht, werden in 1200 l Wasser gelöst, 120 kg Salzsäure hinzugefügt und auf 90 bis 100° erwärmt. Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass eine Probe beim Vermischen mit starker Säure keinen Farbenumschlag mehr nach Blau zeigt. Dieser Punkt ist meistens nach 4 bis 5 Stunden erreicht. Die Lösung erhält dann den dihydroxylirten Farbstoff und 1 Aequivalent Chlorammonium. Der Farbstoff wird durch Kochsalz ausgefällt. Er färbt blauer und reiner als der amidirte Farbstoff und ist echt gegen Säuren und Alkalien.

Pat. 70 659, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. alkaliechter Azofarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin. Vom 25. Mai 1892 ab; ausgelegt den 13. April 1893; ertheilt den 12. Juli 1893.

Patentanspruch: V. z. D. alkaliechter Azofarbstoffe für Wolle aus α_1 α_4-Dioxynaphtalin, darin bestehend, dass man diejenigen Producte, welche durch Kuppeln der Diazoverbindungen von Anilin, m- und p-Amidobenzol-

sulfs. mit $\alpha_1\ \alpha_4$-Dioxynaphtalin entstehen, mit sulfirenden Mitteln behandelt, bis völlige Alkaliechtheit der Sulfoproducte erreicht ist.

Während in den Patenten 54 116, 57 021 und 64 017 — 1.8. Dioxynaphtalinmono- und disulfosäuren als Componenten verwandt werden, und dadurch wasserlösliche Farbsalze entstehen, sind die Combinationen dieses Patentes zunächst wasserunlöslich bezw. alkaliunecht. Durch Behandlung mit sulfurirenden Mitteln lassen sie sich indessen überführen in Farbstoffe, die unempfindlich gegen Alkali sind und nicht übereinstimmen mit jenen Producten, die aus den unsulfurirten oder sulfurirten Diazoverbindungen und 1.8. Dioxynaphtalinmono- oder disulfosäure gewonnen werden können, und als Azofuchsine in den Handel kommen. Die neuen Producte sollen, den Angaben der Erfinder zufolge, hinsichtlich der Nüancen und der technischen Verwendung mindestens den gleichen Werth besitzen; das darf indessen stark bezweifelt werden, da noch stets die nachträgliche Sulfurirung unlöslicher Azofarbstoffcombinationen minderwerthige Producte geliefert hat, als wenn von vorneherein in den Diazoverbindungen oder den Componenten Sulfogruppen stecken.

Beispiel: Sulfurirung der Combination: [b. Anilin-azo] n.pr. 1.8. Dioxynaphtalin $(OH)_2$. Die aus 13 kg salzsaurem Anilin mittelst 7 kg Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man unter Umrühren in ein aus circa 30 kg essigsaurem Natron und 16 kg $\alpha_1\ \alpha_4$-Dioxynaphtalin hergestelltes, mit viel Wasser unter Zusatz von Essigsäure angerührtes Gemisch einfliessen. Nach mehrstündigem Stehen ist die Kuppelung beendet. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Das so dargestellte trockene Product wird in fein gesiebtem Zustande in die etwa 5 bis 10fache Gewichtsmenge monohydratischer Schwefelsäure eingetragen und bei etwa 40 bis 50° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich leicht in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst, die auf Zusatz von Alkali nicht mehr in Gelb umschlägt. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man das Sulfirungsgemisch nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt den eventuell nicht sulfirten Farbstoff ab und isolirt den sulfirten durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Er färbt gewöhnliche Wolle im sauren Bade fuchsinroth, chromgebeitzte Wolle violettschwarz.

Bemerkenswerth ist hierbei, dass, nach vorstehendem Beispiel, bei kurzem Erhitzen zunächst ein Sulfoproduct entsteht, welches auf Zusatz von Alkalien seine Nüance in Gelb verändert. Erst beim längeren Erhitzen dieses Farbstoffes mit monohydratischer Säure u. s. w. bildet sich

der alkalibeständige Farbstoff. Erhitzt man zu lange, so verschwindet die Alkalibeständigkeit wieder, und es entsteht ein Produkt, das durch Alkalien blau gefärbt wird.

Pat. 73 170, Kl. 22 (M.): [b . Anilin-, Toluidin-, Xylidin-, Cumidinazo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalinmonoslfs. [Pat. 67 829] $(OH)_2$: Zwischenkörper.

Pat. 77 551, (M.): [b . p-Chloranilin-, Bromxylidin-, Dehydrothiotoluidinslfs.-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$.

Pat. 78 877, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Comp. V. z. D. gelber Azofarbstoffe aus einer Dioxynaphtalindisulfosäure. 20. Dez. 1893; 13. Dez. 1894.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe, welche Wolle in saurem Bade zu färben vermögen, darin bestehend, dass man 1 Molecül der aus Monoaminen bez. Mononitroaminen der Benzolreihe erhältlichen Diazoverbindungen einwirken lässt auf 1 Molecül derjenigen Dioxynaphtalindisulfosäure („Gelbsäure"), welche neben einer isomeren („Rothsäure") aus der durch Erhitzen von Naphtalin-$\beta_1 \beta_3$-disulfosäure mit sulfirenden Mitteln entstehenden Naphtalin-tetrasulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird und sich durch ihre Leichtlöslichkeit von der schwer löslichen genannten isomeren Dioxynaphtalindisulfosäure unterscheidet.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch I. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen des Anilins, o- bez. p-Toluidins und m- bez. p-Nitranilins.

Die „Rothsäure" krystallisirt beim Ansäuern der Schmelze sofort aus, während die „Gelbsäure" in den Mutterlaugen gelöst bleibt, aus denen sie durch Chlorkalium und starke Abkühlung in Form des schwer löslichen Kalisalzes gewonnen werden kann.

Die als „Gelbsäure" bezeichnete Dioxynaphtalindisulfsäure besitzt die höchst bemerkenswerthe, bisher noch bei keiner Oxynaphtalindisulfsäure beobachtete Eigenschaft mit den Diazoverbindungen der Monamine und Mononitroamine der Benzolreihe gelbe Farbstoffe zu liefern, die zum Färben von Wolle im sauren Bade geeignet sind.

Beispiel: [b . Anilin-azo] n . pr. ? Dioxynaphtalindisulfosäure G . $(OH)_2$: Die aus 20 kg Anilin mit 50 kg Salzsäure und 15 kg Natriumnitrit erhaltene Diazobenzollösung wird mit einer Lösung von 90 kg Dioxynaphtalindisulfosäure G, die überschüssiges Natron enthält, vereinigt. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine gelbe Farbe an, und durch Zusatz von Salzsäure

fallen rothschillernde Kryställchen aus, die durch langsame Krystallisation aus heisser Kochsalzlösung auch in prachtvoll glänzenden, grünen, flachen Nadeln erhalten werden können. Der Farbstoff färbt Wolle rein gelb, ist von grosser Ausgiebigkeit und besitzt ein gutes Egalisirungsvermögen. Die Färbungen werden weder durch Säuren noch durch Alkalien wesentlich verändert und sind sehr lichtecht.

Folgende Farbstoffe sind erhalten worden aus diazotirtem

Anilin	+ Dioxynaphtalin-disulfosäure G sogenannte „Gelbsäure“	Färbung: gelb
o-Toluidin		bräunlichgelb
p-Toluidin		röthlichgelb
m-Nitranilin		gelb
p-Nitranilin		röthlichgelb.

Pat. 79029, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. eines Monoazofarbstoffs aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure G. 16. April 1891; 27. Dec. 1894.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Wollfarbstoffs, darin bestehend, dass man die Baryumsalze der durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin bei 50° C. entstehenden Dioxynaphtalinsulfosäuren in ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisirendes Salz trennt und die dem letzteren entsprechende $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure mit Diazobenzol in essigsaurer oder alkalischer Lösung combinirt.

Man setzt soviel von der Diazolösung zur acetathaltigen Lösung der Dioxynaphtalindisulfosäure G hinzu, bis eine mit Kochsalz gefällte Probe der Farbstofflösung auf Filtrirpapier in dem auslaufenden Rand, beim Betupfen mit der Diazoverbindung, nur eine schwache Rothfärbung zeigt.

Aus der tiefrothen Farbstofflösung beginnt bei genügender Concentration nach kurzer Zeit eine Ausscheidung glänzender, rother Nädelchen, welche nach einigen Stunden vollendet ist. — Lässt man die Farbstoffbildung in verdünnter Lösung sich vollziehen, so fällt der Farbstoff entweder gar nicht, oder nur unvollkommen aus. Man kann ihn aber auch dann krystallisirt erhalten, wenn man aufkocht und soviel Kochsalz hinzusetzt, bis eine Probe beim Abkühlen nahezu vollständige Ausscheidung des Farbstoffes zeigt.

Anstatt in essigsaurer kann man auch in sodaalkalischer Lösung combiniren, muss in diesem Falle aber besonders ängstlich einen Ueberschuss von Diazobenzol vermeiden, da man sonst unreinen Farbstoff erhält. Die krystallinische Combination stellt im trockenen Zustande ein braunrothes Pulver dar, welches Wolle im saurem Bade bläulichroth anfärbt.

Pat. 79 030, Bad. Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. eines Monoazofarbstoffs aus $\alpha_1\ \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R. 16. April 1891; 27. Dez. 1894.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines rothen Wollfarbstoffs, darin bestehend, dass man die Baryumsalze der durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf $\alpha_1\ \alpha_4$-Dioxynaphtalin bei 50° C. entstehenden Dioxynaphtalinsulfosäuren in ein in heissem Wasser schwer lösliches und ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten krystallisirendes, sowie ein im kalten Wasser sehr leicht lösliches Salz trennt und die dem letzteren entsprechende $\alpha_1\ \alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure R mit Diazobenzol in essigsaurer oder alkalischer Lösung combinirt.

Der Farbstoff [b. Anilin-azo] n. pr. (?) 1.8. Dioxynaphtalindislfs. R. $(OH)_2$ wird, wie derjenige des vorhergehenden Patentes, gewonnen; er färbt Wolle bläulichroth, gleicht ihm aber im übrigen sehr, sowohl in Bezug auf das Krystallisationsvermögen, als bezüglich der Reinheit der erzielten Farbentöne.

Pat. 79 171, (M.): [b. Thiobasis (Pat. 75 674) -azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin 3.6. disulfos. $(OH)_2$. — Pat. 79 425.

Pat. 80 234, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. von Azofarbstoffen, welche sich von der Amidonaphtolsulfosäure des Patents Nr. 62 289 ableiten, vom 12. August 1893; 1. März 1895.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den von der in Patent Nr. 62 289 beschriebenen Monosulfosäure des $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidonaphtols sich ableitenden Azofarbstoffen durch Verschmelzen derselben mit Aetzalkalien.

2. Diejenige Ausführungsform des in Anspruch 1. geschützten Verfahrens, welche darin besteht, dass der aus Diazosulfanilsäure und der genannten $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure in saurer Flüssigkeit entstehende Azofarbstoff mit Aetzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt wird, bis eine Probe in Wasser gelöst eine Aenderung der Nüance nicht mehr erkennen lässt.

Nach den bis zur Ausarbeitung des Patentes gemachten Erfahrungen tauschen diejenigen α-Amido-α-sulfosäuren des Naphtalins, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten, wie z. B. die 1. Naphtylamin. 5. sulfosäure, beim Verschmelzen mit Aetzalkalien die Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus, ohne dass die Amidogruppe angegriffen wird. Es entsteht also das entsprechende Amidonaphtol; ebenso verhält sich gemäss

Pat. 55 404 die 1. Naphtylamin. 8. sulfosäure. Auch beim Eintritt einer weiteren Sulfogruppe bleibt dies Verhalten maassgebend: aus der 1. Naphtylamin. 4. 8. disulfosäure entsteht nach Pat. 63 074 beim Verschmelzen mit Aetzalkalien die 1. Amido. 8. n'ol. 4. sulfosäure.

Ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl, ohne dass die Sulfogruppe angegriffen wird, findet beim Erhitzen mit Alkalien erfahrungsgemäss nur dann statt, wenn letztere in Parastellung zur Amidogruppe steht, wenn nicht, wie in vorstehend angeführtem Fall, andere leicht ersetzbare Sulfogruppen ihren Einfluss ausüben. So geht die 1. N'amin. 4. sulfosäure nach Pat. 46 307 in die 1. N'ol. 4. sulfosäure über, und ebenso bleibt in der 1. N'amin. 4. 8. disulfosäure nach Pat. 41 957 die in 4. Stellung befindliche Sulfogruppe intact, während die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.

Mit diesen Thatsachen im Gegensatz steht nun die Beobachtung der (B.), dass die 1. 8. Amidon'ol. 5. sulfosäure des Pat. 62 289 unter geigneten Bedingungen die Amidogruppe beim Verschmelzen mit Alkalien gegen OH austauscht und in die entsprechende 1. 8. Dioxynaphtalin. 5. sulfosäure übergeht.

Wie sich gezeigt hat, können nun auch die durch Combination dieser Amidonaphtolmonosulfosäure mit Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe durch Verschmelzen mit Aetzalkalien in Farbstoffe der entsprechenden Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeführt werden. Im übrigen zeigen diese Farbstoffe der Amidonaphtolsulfosäure ein wesentlich anderes chemisches Verhalten, wie die aus gewissen anderen Amidonaphtolsulfosäuren.

So gehen z. B. die Azofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure durch Erwärmen mit Mineralsäuren in Farbstoffe der Dioxynaphtalinreihe über (s. Pat. 70 345, S. 65); dementgegen führt bei den von der $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure des Pat. 62 289 abgeleiteten Azofarbstoffen, die Einwirkung von Mineralsäuren, etwa in der im Beispiel I. des Pat. 70 345 beschriebenen Weise, nicht zu Dioxynaphtalinsulfosäurefarbstoffen. Die aus der Kalischmelze hervorgehenden, von der Amidonaphtolmonosulfosäure abstammenden Farbstoffe unterscheiden sich von den in den Pat. 54 116 und 59 594 beschriebenen Azofarbstoffen der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure chemisch durch die verschiedene Stellung der Azogruppe. Die Constitution der in genannten Patenten beschriebenen Farbstoffe wird nach ihrer Entstehung durch die Formel I., die Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Farbstoffe durch die Formel II. zum Ausdruck gebracht.

OH-OH
X . n = n– [naphthalene ring] I.
SO$_3$H

OH OH
[naphthalene ring] –n = n . X II.
SO$_3$H

Beispiel für die Darstellung dieser Farbstoffe: Eine aus 20 Gewichtstheilen sulfanilsaurem Natron, 30 Gewichtstheilen Salzsäure und 7 Gewichtstheilen Nitrit nach bekannter Methode dargestellte saure Lösung von Diazobenzolsulfosäure wird in 24 Gewichtstheile α_1 α_4-Amidonaphtolsulfosäure des Patentes Nr. 62 289, welche in der 100fachen Menge Wasser gelöst bez. suspendirt sind, eingetragen. Man rührt, bis eine Probe aufgekocht, keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt. Beim Aufkochen geht der Farbstoff in Lösung; nach Zusatz von $^1/_5$ des Gesammtvolumens concentrirter Salzlösung lässt man erkalten, wobei der Farbstoff in krystallinischer Form sich ausscheidet; man filtrirt, presst und trocknet. Der so dargestellte Farbstoff wird mit der sechsfachen Menge seines Gewichts einer Natronlauge von 40^0 B. in offenem Gefäss, oder in einem Autoclaven, auf 120 bis 130^0 erhitzt, bis die in Wasser anfangs blauroth lösliche Schmelze eine constant bleibende gelbrothe Lösung gibt. Man trägt hierauf die Schmelze in überschüssige verdünnte Schwefelsäure (25 $^0/_0$ SO_4H_2 enthaltend) ein und versetzt die zum Kochen erhitzte tiefrothe Lösung mit Kochsalz.

Der Farbstoff scheidet sich in krystallinischer Form aus, nach dem Abkühlen wird er auf dem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle im saurem Bade roth.

Pat. 81 152, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. fuchsinrother Azofarbstoffe aus der α_1 α_4-Dioxynaphtalinmono- bez. disulfosäure S. Fünfter Zusatz zum Pat. 54 116 vom 25. Okt. 1889; 31. März 1893; 30. April 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 54 116 und der Zusätze desselben zur Darstellung fuchsinrother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen hier die Diazoproducte von p-Amidobenzophenon, p-Amidobenzoësäuremethylester, p-Amidobenzoësäureäthylester, p-Amidobenzoësäurebenzylester, p-Amidobenzamid bez. p-Amidobenzanilid mit α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bez. α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfosäure kuppelt.

Eigenschaften der Farbstoffe: [b . A . n = n] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin 4 . bez. 2 . 4 . slfs. (OH)$_2$.

diazotirte Base		Löslichkeit in Wasser	wässrige Lösung	nach Zusatz von verd. Schwefelsr.	nach Zusatz von verd. Ammoniak	färbt auf Wolle im srn. Bade
p-Amidobenzophenon	plus 1.8. Dioxynaphtalin 4. sulfosr.	ziemlich schwer l.	blauroth	gelber, Farbs. fällt aus	blauroth	fuchsinroth bez. blauroth
p-Amidobenzoësr.-methyl-		desgl.	roth	gelber, Farbs. fällt nicht aus	blauroth	desgl.
p-Amidobenzoësr.-äthyl		desgl.	roth	desgl.	blauroth	desgl.
p-Amidobenzoësr.-benzylester		sehr schwer löslich	roth	gelber, Farbs. fällt aus	blauroth	desgl.
p-Amidobenzamid		ziemlich schwer l.	roth	desgl.	blauroth	desgl.
p-Amidobenzanilid		desgl.	blauroth	blauroth, Fbs. fällt aus	violett	desgl.
p-Amidobenzophenon	plus 1.8. Dioxyn'alin 2.4. disulfosr.	leicht löslich	roth	roth, Farbs. bleibt gelöst	kaum verändert	fuchsinroth bez. blauroth
p-Amidobenzoësr.-methyl-		desgl.	roth	blauer, Farbs. bleibt gelöst	gelber, weniger intensiv	desgl.
p-Amidobenzoësr.-äthyl-		desgl.	roth	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzoësr.-benzylester		desgl.	r., beim Erwärm. blauer	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzamid		desgl.	r.,b.Erw. violetter	desgl.	desgl.	desgl.
p-Amidobenzanilid		desgl.	r.,b.Erw. blauer	desgl.	desgl.	desgl.

Pat. 82 774, (By.). Zwischenkörper zur Darstellung prim. Disazofarbstoffe.

Pat. 84 893, (B.). Zwischenkörper zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe durch Oxydation von Monoazofarbstoffen in schwefels. Lösung.

Pat. 85 233, Rud. Geigy in Basel: [b . p-Amidobenzaldehyd-azo] n . pr. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . mono- und 3 . 6 . disulfosr. $(OH)_2$. — Pat. 87 976, (B.) — 88 391, (M.). — 89 285, (M.). — 89 346, (M.). — 91 036, (M.) — 91 894, (M.) und die versagten Pat.-Anmeldungen: F. 2084 und C. 2643.

II. Art.: (inact. b) n . OH . pr . Oxyazofarbstoffe (I. 26).

Von besonderer Bedeutung für die Färberei, von den hierher gehörenden Combinationen, sind Chromotrop 2 B und 6 B, ein Theil der übrigen hat ein gewisses Interesse als Zwischenproducte für die Darstellung primärer oder gewöhnlicher (b) Disazofarbstoffe.

Pat. 59 161, (M.). Zwischenkörper für die n . OH . pr. Diazofarbst.:

[inact. b. Nitranilin-, bez. Acet-p-phenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs. $(OH)_2$. — Pat. 67 261, (By.).

Pat. 69 095, (M.); vergl. (b) n. OH. pr. Farbst. Chromotrop 2 R. — Chromotrop 2 B ist das Natriumsalz der Combination: [inact. p-Nitranilin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs. $(OH)_2$. Seine Darstellung schliesst sich eng an diejenige der Marke 2 R an, man wird indessen die sodaalkalische Combination vorziehen müssen, da sich die Diazoverbindung des p-Nitranilins glatt und ohne Zeitverlust nur mit einem Ueberschuss von Nitrit gewinnen lässt, der bei saurer Combination nitrosirend auf den Componenten einwirken würde. Der Farbstoff ist ein braunes, in Wasser und Alkohol roth lösliches Pulver, welches sich in conc. Schwefelsäure unter Aufbrausen (Salzgehalt) violettroth löst. Beim Verdünnen tritt keine Veränderung der Farbe ein, während Natronlauge Violett erzeugt. Magnesium-, Calcium-, Alaun- und Chromsalze machen die Farblösung dunkler. Zusatz von Zinkstaub zur ätzalkalischen Lösung ruft vorübergehende Blaufärbung hervor, davon herrührend, dass aus der Nitrogruppe sich die Azoxygruppe bildet, die zwei Molecüle zu einem (b. az. b) Disazofarbstoff vereinigt. Bei energischerer Reduction tritt vollkommene Sprengung des Kernes, und damit Entfärbung ein. Es findet Verwendung in der Wollfärberei auf loser Wolle zu echtem Unischwarz, auf Kammzug für Strickgarnmelangen und Melangen für Wasserwalke, auf Webgarnen für Wasserwalke und Seifenwalke, in der Stückfärberei auf Confectionswaare aller Art; ferner auch auf loser Wolle für Uni- und Stückwaare, als Aufsatz auf Küpe und auf Stückwaare (Cachemire), als Untergrund für Blauholz; endlich im Wolldruck auf Stückwaare für sich und in Combinationen zu Schwarz und Blau, ebenso im Vigoureuxdruck auf Kammzug. (Vergl. auch Chromotrop 2 R.) — Sch.-Jul. III. 33.

Pat. 70 345, (C.); vergl. I. Art. — 70 885, (M.); vergl. III. Art und Victoriaviolett. — 72 544, (M.). — 73 555, (By.): [inact. b. Nitro-anilin-, toluidin-, xylidin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin mono- und dislfs. $(OH)_x$.

Pat. 74 699, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. benzylirter Azofarbstoffe. Vom 5. Mai 1893 ab; ausgelegt am 7. Dez. 1893; ertheilt d. 14. März 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Wolle in saurem Bade färbenden Azofarbstoffen darin bestehend, dass man Amidoazofarbstoffe der allgemeinen Formel:

$$NH_2 — R — n = n — R^1$$

(worin mit R^1 die Reste von gekuppelten Dioxynaphtalinsulfs. bezeichnet sind) mit Benzylchlorid bez. analogen Benzylverbindungen bei Gegenwart von Alkalien behandelt. 2. Die besonderen Ausführungsformen des nach

Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Molecül derjenigen Amidoazofarbstoffe, welche aus Monoacetyl-p-phenylendiamin bez. p-Nitranilin durch diazotiren, Kuppeln mit $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_3-monoslfs., $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\,\beta_1$-dislfs. oder $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphalin-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. und durch darauffolgendes Abspalten der Acetylgruppe, bez. Reduciren der Nitrogruppe, erhalten werden können, mit 1 Molecül Benzylchlorid oder analogen Benzylirungsmitteln in Gegenwart von $^1/_2$ Molecül Alkalicarbonat bez. 1 Molecül Alkalihydroxyd behandelt.

Während die nicht benzylirten [act. b] n.$(OH)_2$ Farbstoffe Wolle im sauren Bade rothviolett anfärben, liefern die entsprechenden benzylirten Combinationen rein blaue Nüancen.

Beispiel: Farbstoff, erhalten durch Benzyliren von [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n.pr.1.8.dioxynaphtalin.5.sulfosäure $(OH)_2$.

38,1 kg des aus Acetyl-p-phenylendiamin durch Diazotiren, Kuppeln mit $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_3-monoslfs. und Abspalten der Acetylgruppe erhältlichen Farbstoffs werden in Wasser gelöst. Nach Zusatz von 12,7 kg Benzylchlorid und 7 kg Potasche schüttelt bez. rührt man unter gelindem Erwärmen, bis der Geruch des Benzylchlorids vollständig verschwunden ist. Der schwerlösliche Farbstoff wird durch Abfiltriren, Pressen und Trocknen isolirt. Es färbt Wolle in saurem Bade dunkelblau. An Stelle des Benzylchlorids (1 Molecül) kann man natürlich Benzylbromid oder ähnliche Benzylirungsmittel, an Stelle von Pottasche ($^1/_2$ Molecül) lassen sich andere Alkalicarbonate ($^1/_2$ Molecül) oder auch Aetzalkalien (1 Molecül) verwenden.

Die so entstehenden Farbstoffe stellen Gemische von den in der französischen Patentschrift Nr. 212 648 zuerst beschriebenen „Monobenzyl-p-amido-benzolazo-$\alpha_1\,\alpha_4$-dioxynaphtalinslfsfarbstoffen“ und von „p-Amidobenzolazo-$\alpha_1\,\alpha_4$-dioxynaphtalinslfs.-monobenzylesterfarbstoffen“ dar, deren gleichzeitige Bildung dadurch veranlasst wird, dass beim Benzyliren der Benzylrest theils Wasserstoff in der Amidogruppe substituirt, theils mit einer Sulfogruppe unter Bildung von Sulfobenzylestern reagirt.

Pat. 75 738, (M.). Vergl. (b) n.OH.pr.Fbst. Unter das Patent fällt der Farbstoff:

Chromotrop 6 B. Er ist das Natriumsalz der Combination: [inact. b. Monoacetyl-p-Phenylendiamin-azo] n.pr.1.8.Dioxynaphtalin-3.6. dislfs. $(OH)_2$. Da sich Acet-p-phenylendiamin sehr gut äusserst genau diazotiren lässt, so nimmt man die Combination in essigsaurer Lösung vor, muss aber dann unbedingt so lange rühren lassen, bis sich keine freie Diazoverbindung mehr nachweisen lässt. Das Handelsproduct ist ein gelblich-

braunes, stark salzhaltiges Pulver, welches sich in Wasser und Alkohol bläulichroth, in concentrirter Schwefelsäure violettroth löst. Verdünnte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, ebenso Natronlauge, Ammoniak, Soda, Natrium-, Magnesium-, Barium- und Bleiacetat verändern die Farbe nicht; durch Zusatz von Reductionsmitteln tritt Entfärbung ein. Es findet dieselbe Verwendung wie 2 R und 2 B cf. Seite 65 und 74. Sch.-Jul. III. 39; Friedl. III. 589; Lefèvre 1531.

Pat. 77 551, (M.). — 78 877: vergl. I. Art.

Pat. 79 471, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Dritter Zusatz z. Pat. 69 095 vom 14. Mai 1890; 27. Oktober 1891; 25. Januar 1895.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarben aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit derselben Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt:

Amidonaphtolsulfosäure R des Pat. 53 076,

Amidonaphtolsulfosäure G des Pat. 53 076.

m-Phenylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Phenylendiamin und Oxalsäure,

m-Toluylenoxaminsäure, entstanden durch Condensation von m-Toluylendiamin und Oxalsäure,

Pikraminsäure,

Nitro-Naphtylamin $(\alpha_1 \beta_1)$,

Dinitro-m-amidodiphenylamin.

Die charakteristischen Eigenschaften der im Patentanspruch genannten Azofarbstoffe mit 1.8. Dioxynaphtalin, 3.6. disulfosäure als Componenten sind die folgenden: (Tabelle S. 77.)

Pat. 80 851, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Vierter Zusatz z. Pat. 69 095 vom 14. Mai 1890; 17. März 1892; 8. April 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen die Diazo- bez. Tetrazoverbindungen nachbenannter Basen mit der genannten Säure combinirt: p-Nitro-o-anisidin, m-Nitro-p-phenetidin, p-Nitro-o-phenetidin, Diphenylin, Diamidodinaphtyltetrazodiphenylmethan (Pat. 67 649), p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin, erhalten

1.8. Dioxynaphtalin. 3.6. disulfosäure combin. mit der Diazoverb. von:	Farbe der wässrigen Lösung des Farbstoffes	Dieselbe nach Zusatz von verd. HCl	Dieselbe nach Zusatz von Ammon.	Reaktion mit conç. Schwefelsäure	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
Amidonaphtolsulfosäure R	fuchsinroth	fuchsinroth	violettroth	blauviolett	violettroth	schwarz
Amidonaphtolsulfosäure G	ponceauroth	weinroth	ziegelroth	violettroth	violettroth	schwarz
m-Phenylenoxaminsäure	rothviolett	gelbroth	violettroth	blauviolett	blauschwarz	tief kohlschwarz
m-Toluylenoxaminsäure	eosinroth	eosinroth	weinroth	rothviolett	carmoisinroth	tiefschwarz
Pikraminsäure	eosinroth	eosinroth	gelbroth	violettroth	carmoisinroth	kohlschwarz
1. Nitro. 2. naphtylamin	violettroth	violettroth	weinroth	grünblau	rothviolett	schwarz
Dinitro-m-amido diphenylamin	ponceauroth	ponceauroth	gelbroth	rothviolett	carmoisinroth	kohlschwarz

durch Einwirkung von diazotirtem p-Nitranilin auf α-Naphtylamin und darauf folgende Reduktion der Nitrogruppe mit Schwefelalkali (Jahresber. 1883, 779). Die Combination wird in sodaalkalischer Lösung vorgenommen.

Farbstoff aus	Farbe der wässrigen Lösung	Nach Zusatz verd. HCl	Nach Zusatz von NH_3	Concentr. H_2SO_4 färbt	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
p-Nitro-o-Anisidin	carmoisinroth	carmoisinroth	fuchsinroth	rothviolett	fuchsinroth	kohlschwarz
m-Nitro-p-Phenetidin	violettroth	violettroth	rothviolett	reinblau	violettroth	schwarz
p-Nitro-o-Phenetidin	ponceauroth	ponceauroth	fuchsinroth	violett	bläulichroth	schwarz
Diphenylin	carminroth	braunroth	carminroth	blauviolett	violettroth	schwarz
Diamidodinaphtyltetrazodiphenylmethan	graublau	graublau	graublau	blau	blau	grünschwarz
[p-Phenylendiaminazo] 1. N'amin. NH_2	violett	violett	blau	grünblau	violettblau	schwarz

Ferner Pat. 82 774, (By.): Prim. Disazofarbstoffe aus 2.3. Dioxyn'alin. 6. slfs. — 84 991, (By.): Zwischenproducte. — Desgl. 86 100, (By).

89 091, (M.), vergl. gew. (inact. b) n . OH . Monoazofarbst. — 89 285. — 89 346. — 91 507. — 91 894. — Patentanmeldung F. 2084 (versagt).

III. Art: (act. b) n . OH . pr. Oxyazofarbstoffe (I. 26). Die Bedeutung der III. Art liegt lediglich in ihrer Fähigkeit sich in Diazoverbindungen umwandeln zu lassen, die, mit Componenten zusammengelegt, dann substantive (b) Disazofarbstoffe liefern.

Pat. 67 261, (By.). — 70 885, (M.), vergl. II. Art; Zwischenproduct für Victoriaviolett; [act. b . p-Phenylendiamin-, Amido-p-toluidin-, Amido-p-xylidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäuren $(OH)_2$. — 72 544, (M.): [act. b . p-Ph'endiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$.

Pat. 73 321, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. des in der Patentschrift Nr. 70 835 beschriebenen Farbstoffs aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure vom 14. Mai 1893; ausgelegt am 2. Oktober 1893; ertheilt den 27. Dezember 1893.

Patentanspruch: V. z. D. des in der Patentschrift Nr. 70 885 beschriebenen Farbstoffs aus p-Phenylendiamin und Chromotropsäure von der Constitution

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{n} = n - C_{10}H_3{}^{(OH)_2}_{(SO_3Na)_2}$$

darin bestehend, dass man diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin mit der Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der in der Patentschrift Nr. 56 058 beschriebenen Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali entsteht, in neutraler oder essigsaurer Lösung kuppelt und den entstandenen Farbstoff, unter Benutzung des durch Pat. 70 345 geschützten Verfahrens, bei gewöhnlichem Druck oder im Autoclaven mit Alkali oder Mineralsäure behandelt. — Pat. 74 699, (By.), vergl. II. Art: benzoylirte Producte. — 79 471, (M.), vergl. II. Art. — 84 991: Zwischenproducte; desgl. Pat. 86 100.

IV. Art: (auxo. b) n . OH . pr . Oxyazofarbstoffe (I. 26). Zwar ist die Zahl der Patente und der verschiedenen Individuen dieser Art schon eine recht beträchtliche — eine grosse Anzahl dieser Combinationen zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, auf chromirte Stoffe echte Färbungen zu erzeugen —, indessen geht es hier wie bei den entsprechenden (auxo. b) b . OH . pr . Oxyazofarbstoffen: die diazotirbaren auxo . b . Amine, denen die wichtige lackbildende Eigenschaft zuzuschreiben ist, stellen sich im Preise vergleichsweise zu hoch, da man auch den Combinationen dieselbe

Eigenschaft verleihen kann, wenn man als Component die billige Oxynaphtoësäure oder eine der o-Dioxynaphtalinsulfosäuren wählt.

Pat. 3224, Peter Griess: [auxo.b. Amidophenole-azo]? Dioxynaphtalin $(OH)_2$. — Pat. 40893, (By.), vergl. I. Art. — 54116, (By.), vergl. I. Art: Azofuchsine.

Pat. 58688, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. reinblauen bis rothvioletten Azofarbstoffen vom 12. Dez. 1890; ausgelegt 20. April 1891; ertheilt 5. Aug. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. v. reinblauen bis rothvioletten Farbstoffen durch Combination von Diazodiphenylamin mit folgenden Oxynaphtalinsulfosäuren:

β-Naphtolmonosulfosäure des Pat. 42112;

β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229;

β-Naphtoldisulfosäure des Pat. 44079;

Naphtoldisulfosäure des Pat. 38281;

Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45776 und das Monamid dieser Säure;

Naphtoltrisulfosäure des Pat. 56058;

Naphtoltrisulfosäure-monamid, dessen Bildung in der Patentschrift Nr. 56058 beschrieben ist;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Pat. 42261;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Pat. 41934;

Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoldisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält:

{ Naphtoldisulfosäure R und G des Pat. 3229;
Naphtoldisulfosäure E des Pat. 45776;
Naphtoldisulfosäure des Pat. 40571; —

Dioxynaphtalindisulfosäure des Pat. 40893;

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Schmelzen der nachbenannten Naphtoltrisulfosäuren mit Aetzalkalien erhält:

{ Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038;
Naphtoltrisulfosäure des Pat. 56058;
Naphtoltrisulfosäure, welche durch Sulfuriren der Naphtoldisulfosäure S (Ann. 247, S. 343) entsteht; — und

Amidonaphtolsulfosäure R und G des Pat. 53076;

Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53023, und Amidonaphtoldisulfosäure, welche nach dem Verfahren dieses Patentes aus derjenigen Naphtylamintrisulfosäure gebildet wird, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des Pat. 38281 durch Nitriren und Reduction entsteht.

Die aus der Diazoverbindung von Amidodiphenylamin und den geeigneten Componenten entstehenden Farbstoffe sind die ersten Monoazofarbstoffe mit nur einer n = n-Gruppe, welche reinblau zu färben im Stande sind. Das gilt besonders von den Dioxynaphtalinsulfosäurecombinationen, während im Allgemeinen die Naphtolsulfosäuren die violettere Nüance ergeben. Sie alle aber zeichnen sich vor ähnlich färbenden Substanzen durch die Reinheit der Nüance aus; ja es übertrifft sogar die Klarheit einzelner dieser neuen blauen Farbstoffe die des Echtblaus und reicht heran an diejenige des Rosanilinblaus. Bei gleich gutem Egalisirungsvermögen und derselben Lichtechtheit übertreffen sie diejenigen der genannten zwei Farbstoffarten durch ihre absolute Alkalibeständigkeit und dadurch, dass die reinblauen Nüancen auch in den dunkelsten Schattirungen — als Schwarzblau gefärbt — kaum abreiben. Sie zeigen dann einen reinblauen Ueberschein, verändern auch bei künstlicher Beleuchtung ihren Ton nicht, und sind die ersten blauen Farbstoffe, welche in saurem Bade auf Wolle gefärbt, sich weiss ätzen lassen.

60 494, (By.): Farbstoff für Druck und Färberei; vergl. I. Art. — 64 017, (By.): [auxo . b . Amidophenoläther-o-mono- und disulfosäure-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure $(OH)_2$. — 69 095, (M.), vergl. I. und II. Art: [auxo . b . o- und p-Amidosalicylsäure-, o- und p-Phenetidin-, o- und p-Anisidin-, o-Amido-p-kresolmethyläther-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalindisulfosäure (aus Pat. 56 058) $(OH)_2$. — 70 678, (C.): [auxo . b . o- und p-Amido-benzyldialkylamin-azo] n . pr . (?) 2 . 7-, 1 . 5-, 1 . 7-, 2 . 3 . Dioxynaphtaline $(OH)_2$; vergl. Tanninorange [auxo . b] b . OH . pr . Oxyazofarbstoff und Neuphosphin: [auxo . b] n . OH . Oxyazofarbstoff. — 71 230, (O.): [auxo . b . Amidophenolsulfosäure-azo] n . pr . 1 . N'ol (OH); [auxo . b] b . OH . pr. Oxyazofarbstoff. — 75 738, (M.): [auxo . b . azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . disulfos. $(OH)_2$, vergl. (inact. n) n . OH . pr . Oxyfarbstoff. — 77 169, (By.): [auxo . b . unsym. dialkyl. p-Phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure $(OH)_2$; vergl. I. Art.

Pat. 77 551, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Zusatz zum Pat. 69 095 vom 14. Mai 1890; 26. Februar 1891; 10. Oktober 1894.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit der im Hauptpatent bezeichneten Dioxynaphtalindisulfosäure combinirt:

Dichloramidophenol (Azarin-S-Base),
Acetyl-m-phenylendiamin,
Dioxynaphtylaminmonosulfosäure aus der Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53 023,
o-Nitranilinsulfosäure (aus Acetylanilinsulfosäure),
Dinitrodiamidotriphenylmethan (aus Diamidotriphenylmethan),
p-Chloranilin,
Bromxylidin $CH_3 : CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5$,
m-Mononitrobenzidin, m-Dinitrobenzidin } Täuber, Ber. 23, 794,
Diamidodiphenylmethandisulfosäure (aus Diamidophenylmethan),
α-Naphtylaminnitrosulfosäure (aus α-Naphtylaminmonosulfosäure),
Nitro-β-Naphtylamin (aus β-Naphtylamin),
Dehydrothiotoluidinsulfosäure,
Amidophenolsulfosäure $OH : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4$.

Beispiel: 11,45 Theile Mononitrobenzidin oder 13,7 Theile Dinitrobenzidin werden tetrazotirt. Die entstandene Tetrazoverbindung lässt man in eine 15—20⁰/₀ige Lösung von 40 Theilen 1.8.Dioxynaphtalin.3.6.disulfosaurem Natron und 15—20 Theilen Soda einlaufen. Die Combination tritt sofort ein, der Farbstoff scheidet sich krystallinisch ab. S. (aa) Disazofbst.

Die hergestellten Combinationen zeigen die folgenden charakteristischen Eigenschaften: (Tabelle S. 82).

Pat. 79 165, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. rother bis violetter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-mono- und -$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure. Dritter Zusatz zum Pat. 57 021 vom 7. Juni 1890; 24. März 1891; 10. Januar 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 57 021 bez. der Zusatzpatente 73 551 und 75 356 zur Darstellung violetter und rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen hier die Diazoverbindungen von Amidophenolen, Amidokresolen u. s. w., wie p-Amidophenol, m-Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) mit der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure combinirt.

Die Combination von nicht substituirten Diazophenolen mit den bisher als Farbstoffcomponenten angewandten Sulfosäuren der Naphtole und Dioxynaphtaline gelingt in verdünnt alkalischer Lösung entweder gar nicht, wie z. B. bei den 1.7.Dioxynaphtalinsulfosäuren, oder nur schlecht. Erst bei Anwendung ganz concentrirter Lösungen der Componenten und unter Anwendung von Kochsalz und Soda, lässt sich die Kuppelung bewerkstelligen, doch immer nur mit wenig guten Ausbeuten. Aus diesem

Farbstoff aus	Farbe der Lösung	nach Zusatz von verd. Salzsäure	nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit verd. Schwefelsäure	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
Dichloramidophenol	roth	weinroth	violett	blau	violettroth	grüngrau
Acet-m-phenylendiamin	carmoisinroth	carmoisinroth	weinroth	blauroth	carmoisinroth	grauschwarz
Dioxynaphtylaminsulfos. aus Amidonaphtolslfs. P. 53 023	braun	braun	violett	rothviolett	kaffeebraun	grauschwarz
o-Nitranilinslfs.	roth	weinroth	blauroth	blau	roth	dunkelbraunroth
Dinitrodiamidotriphenylmethan	ponceauroth	ponceauroth	weinroth	violett	mattroth	grauschwarz
p-Chloranilin.	carmoisinroth	carmoisinroth	gelbroth	blauroth	carmoisinroth	kohlschwarz
Bromxylidin: Patentanspruch	carminroth	carminroth	weinroth	violettroth	carminroth	violettschwarz
m-Mononitrobenzidin	violettroth	violettroth	weinroth	blau	rothviolett	schwarzgrün
m-Dinitrobenzidin	blauroth	blauroth	weinroth	blau	schmutz. grauroth	grün
Diamidodiphenylmethandisulfos.	roth	roth	roth	rothviolett	schmutz. roth	grau
1.Naphtylaminnitrosulfos.	carmoisinroth	roth	blauroth	blau	roth	braunschwarz
Nitro.2.Naphtylamin	roth	roth	weinroth	blauroth	tiefroth	kohlschwarz
Dehydrothiotoluidinslfs.	fuchsinroth	fuchsinroth	fuchsinroth	indigoblau	fuchsinroth	bl.-grauschwarz
Amidophenolsulfos.	carminroth	fuchsinroth	gelbroth	blauroth	carminroth	grün schwarz

Grunde hat P. Griess im Pat. 3224 auch nur Substitutionsproducte von Diazophenolen, vor allem Diazonitrophenole und Diazochlorphenole gebraucht, welche sich wiederum leicht mit Phenolen und Naphtolen in alkal. Lösung kuppeln lassen. In essigsaurer Lösung gelingt die Zusammenlegung meistens überhaupt nicht.

Diesen Erfahrungsthatsachen entgegen lassen sich die Sulfosäuren des 1.8. Dioxynaphtalins selbst in verdünnten essigsauren Lösungen leicht mit Diazophenolen combiniren.

Die neuen Farbstoffe besitzen eine ganz bedeutende Färbekraft, färben Wolle in saurem Bade in sehr klaren, blaurothen bis violetten Tönen an, egalisiren in vorzüglicher Weise und scheinen berufen, die rothen und

violetten sauren Rosanilinfarbstoffe zu ersetzen, weil sie wesentlich lichtechter sind als jene.

Beispiel: 1 kg p-Amidophenol wird mit einer Lösung von 0,7 kg Nitrit unter starker Abkühlung nitrirt und in eine kalt gehaltene mit überschüssigem Acetat versetzte Lösung von 2,7 kg 1.8.dioxynaphtalin.4.sulfos. Natron eingetragen. Nach 24stündigem Stehen salzt man aus. Der Farbstoff färbt Wolle schön klar violett.

Einige typische Repräsentanten der (auxo. b) n.OH. Oxyazofarbstoffe liefern die nachstehenden Nüancen:

1. [auxo. b. p-Amidophenol-azo] n.pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfos. OH . . . . violett.
2. [auxo. b. p-Amidophenol-azo] n. 1.8. Dioxynaphtalin. 2.4. disulfos. OH . . . . violett.
3. [auxo. b. m-Amido-o-kresol-azo] n.pr. 1.8. Dioxynaphtolin. 4. sulfos. OH . . . . blauroth.
4. [auxo. b. m-Amido-o-kresol-azo] n. 1.8. Dioxynaphtolin. 2.4. disulfos. OH . . . . blauroth.

Die Nüancen auf chromgebeizter Wolle sind im Allgemeinen blauschwarz.

Pat. 79 166, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-mono- und $\alpha_3 \beta_1$-disulfosäure. Vierter Zusatz zum Pat. 57 021 vom 7. Juni 1890; 14. Juli 1891; 10. Januar 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 79 165 (Zusatz zum Pat. 57 021) zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren S, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwandten Diazoproducte hier 1) die Diazoverbindung der p-Amido-o-phenolsulfosäure mit der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure, oder 2) die Diazoverbindung des $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtols bez. $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtols mit $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure bez. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure combinirt.

Die (auxo. n) n.OH. Oxyazofarbstoffe schliessen sich in ihren allgemeinen Eigenschaften eng an die (auxo. b) n.OH Fbst. des Pat. 79 165 an. Es färben gewöhnliche Wolle:

1. [auxo. b. p-Amido-o-phenolsulfos.-azo] n.pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfs. OH . . . . rothviolett.
2. [auxo. b. 1.5. Amidonaphtol-azo] n.pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfs. OH . . . . blauviolett.

3. [auxo. n . 2 . 7 . Amidonaphtol-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxy-naphtalin . 4 . sulfos. OH . . . . blau.

4. [auxo. n . 1 . 5 . Amidonaphtol-azo] n . 1 . 8 . Dioxy-naphtalin . 2 . 4 . disulfos. OH . . . . blauroth

5. [auxo. n . 2 . 7 . Amidonaphtol-azo] n . 1 . 8 . Dioxy-naphtalin . 2 . 4 . disulfos. OH . . . . blauroth.

Auf chromirter Wolle erhält man blauschwarze Nüancen.

Pat. 79 471, vergl. II. Art. S. 76. — 80 851, vergl. II. Art. S. 76. — 82 626. — 82 774, Zwischenkörper. — 84 893, (B.), Zwischenkörper: [auxo. b . o-Anisidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . disulfos. $(OH)_2$. — 87 584, (M.). — 87 976, (B.), Zwischenkörper für Benzidinfarbstoffe. — 88 502, (By.): [auxo. b . o-Amidophenol-ω-pentamethylen-amido-äthyläther-azo] n . pr . (?) 2 . 6 . Dioxynaphtalin $(OH)_2$. — 89 285, (M.), Zwischenkörper für prim. Disazofarbst. — 89 346.

Pat. 93 443, Kl. 22, Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. V. z. Ueberführung der Nitroamidophenolsulfosäure in blaue beizenfärbende Monoazofarbstoffe. 29. Dec. 1895; 8. Juli 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. Ueberführung der Nitroamidophenolsulfosäure ($NH_2 : OH : NO_2 : SO_3H = 1 . 2 : 3 : 5$) in blaue beizenziehende Monoazofarbstoffe durch Combination ihres Diazoderivates mit den Sulfosäuren des $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalins und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtols.

2. Als spezielle Ausführungsform des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure gemäss Pat. 69 095 und der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Die Combinationen der Diazoverbindung der 1 . 3 . 2 . 5 . Amidonitrophenolsulfosäure mit den unter 2. genannten Componenten sind durch die blaue Farbe ihrer Chromlacke ausgezeichnet. Sie färben chromgebeizte Wolle in der Nüance des Alizarinblau und werden zur Erzielung egaler Färbungen vortheilhaft nach Art der Säurealizarine zunächst im sauren Bade auf ungebeizte Wolle gefärbt und durch Nachbehandlung mit Chromoxydsalzen entwickelt.

Sulfirung und Nitrirung des o-Amidophenols: 100 Th. reines o-Amidophenol werden in 480 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und der Lösung 240 Th. Oleum (24 % SO_3) zugegeben. Man erwärmt dann eine Stunde auf 90—95° C., lässt abkühlen und nitrirt bei 0—3° mit einem Gemisch von 58 Th. Salpetersäure und 116 Th. Schwefelsäure, das man langsam zur Sulfosäure zutropfen lässt. Nach vollendeter Nitrirung lässt man 2 Stunden stehen nnd giesst dann auf Eis, wobei sich ein krystallinischer Körper abscheidet. Nach 4 Stunden filtrirt man,

presst und löst den Presskuchen in 400 Th. siedendem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt die Nitrosulfosäure in graugefärbten glänzenden Prismen aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit rothgelber Farbe löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung schmutzig grüngelb. Die Alkalisalze sind in Wasser mit ziegelrother Farbe löslich, Salzsäure fällt die freie Sulfosäure wieder in Nadeln aus.

Die auf bekannte Weise aus 23,3 Th. Nitroamidophenolsulfosäure erhaltene leicht lösliche salzsaure Diazoverbindung, liefert mit 37 Th. Chromotropsäure in sodaalkalischer Lösung zusammengelegt, einen braunen krystallinischen Farbstoff, der sich in Wasser violettblau löst; beim Ansäuern wird die Lösung gelbstichig roth. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn violett, beim Verdünnen wird die Farbe kirschroth. Reductionsmittel zerstören die Combination leicht. Chromgebeizte Wolle wird rein blau gefärbt.

[auxo. b. Nitroamidophenolsulfosäure-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH färbt Wolle im sauren Bade braunviolett, chromgebeizte: schwärzlichblau.

Endlich: Versagte Patentanmeldung: F. 6114: Friedl. III. 621. —

II. Gattung: (n) n. OH. pr. Oxyazofarbstoffe (I. 27). Von Bedeutung für die Färberei sind einige Verbindungen der ersten Art, namentlich die verschiedenen Naphtylaminbrauns, nebst Chromotrop 8 und 10 B. Zu ihrer Darstellung legt man die Diazoverbindungen mit den betreffenden Componenten am besten in essigsaurer oder, wenn möglich, in ganz schwach salzsaurer Lösung zusammen.

I. Art: (n) n. OH. pr. Oxyazofarbstoffe (I. 27).

Unter das Pat. 5411 fallen die folgenden Farbstoffe: Pigmentbraun (B.) oder Sudanbraun (A.), die von Caro 1878 erfundene Combination: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. pr. Naphtol (OH). Braunes in Wasser nicht, in Alkohol lösliches Pulver, das zum Färben von Spirituslacken, Wachs, Oelen und Seifen und zum Auffärben von Plüsch u. s. w. gebraucht wird. — Sch.-Jul. III. 55; Lehne Nr. 41, Schultz, Chem. II. 2. 71; Lefèvre 201.

Naphtylaminbraun, Echtbraun (B.), Azobraun, Chrombraun RO: [n. 1. 4. Naphtylaminsulfos.-azo] n. pr. 1. Naphtol (OH), 1878 von Caro erfunden, ein braunes, in Wasser gelbbraunlösliches Pulver. Es färbt Wolle im sauren Bade gelblich braun. Behandelt man diese Färbungen mit Chromsäure, so erhält man ein alkali-, säure- und wasch-

echtes Braun. Es dient namentlich zum Färben von Strick- und Webgarnen, Kammzug und schweren Wollwaaren. — Sch.-Jul. III. 92; Lehne Nr. 66; Handb. 735; Lefèvre 295.

Pat. 22 547, Farbenfabrik Brönner in Frankfurt. — Die Combination: [n. 2. 6. Naphtylaminsulfos.-azo] n. pr. 1. Naphtol. OH: Echtbraun 3 B (A.). Braunes Pulver, in Wasser mit braunrother Farbe löslich. Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung macht die Farbe rothviolett, Natronlauge fuchsinroth. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure blau auf, beim Verdünnen entsteht ein rothvioletter Niederschlag. Wolle wird im sauren Bade braun gefärbt. — Sch.-Jul. III. 103; Lehne Nr. 69; Handb. 735; Schultz, Chem. II. 2, 82; Friedl. III. 415; Lefèvre 211; Amer. Pat. 332 829; Engl. Pat. 3724/1882; Franz. Pat. 150 503.

Pat. 27 346, Louis Freund in St. Ludwig: [n. Freund'sche Säurenazo] n. pr. Phenole (!) (OH)x. — 27 378, Dr. Landshoff in Berlin: [n. Naphtylaminpolysulfosäuren-azo] n. pr. Naphtole (OH)x. — 40 893, (By.), vergl. (b) n. OH. pr. Farbst. S. 61. — 42 270, (A.), vergl. (b) n. OH. pr. Art. S. 62. — 43433. — 43 740, (C.): [n. 2. 7. Naphtylaminslfs.-azo] n. pr. Naphtole (OH)x; vergl. (n) b. OH. pr. und (n) b. NH_2. pr. Fbst. S. 54 und 58. — 59 161, (M.): Zwk. zur Darstellung prim. Disazofarbstoffe.

Nach Pat. 69095 (M.), vergl. (b) n. OH. pr. und (inact. b) n. OH. pr. Fbst. S. 63 und 74 ist hergestellt:

Chromotrop 8 B (M.). Es ist das Natronsalz der von Hans Kuzel 1890 erfundenen Combination: [n. 1. 4. N'aminsulfosäure-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. sulfosr. $(OH)_2$. Es wird dargestellt, indem man die abgepresste, gewaschene und angerührte „Diazoverbindung“ der Naphtionsäure in essigsaurer Lösung (Natriumacetat) mit der berechneten Menge „Chromotropsäure“ combinirt und so lange rühren lässt, bis die Diazoverbindung vollkommen verschwunden ist. Chromotrop 8 B ist in concentrirter Form ein dunkles, kupferglänzendes Pulver, löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe, die durch Zusatz von Salzsäure nicht, durch Ammoniak nach weinroth hin verändert wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es tief marineblau, Wasserzusatz erzeugt rothviolett. Der Farbstoff findet dieselbe Verwendung wie die Marken: S, SB, SR, FB, 10 B und 2 B; er färbt Wolle in saurem Bade violettroth, chromgebeizte schwarzblau. — Sch.-Jul. III. 100; Handb. 742; Friedl. III. 590; Farbst. der Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning; Lefèvre 1531.

Chromotrop 10 B (M.) ist das Natronsalz der Combination: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäure $(OH)_2$; es wird wie 8 B gewonnen, und verwerthet wie die Marken: S, SB u. s. w.

Braunrothes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver; Salzsäure verändert die wässrige Lösung nicht, Natronlauge macht sie gelbroth. — Sch.-Jul. III. 63; Handb. 742; Friedl. III. 590; Lefèvre 1531.

Pat. 70345, (C.), vergl. (b) n. OH. pr. Fbst.: Umwandlung von Amidonaphtolsulfosäurecombination in die entsprechenden der Dioxynaphtalinsulfosäure. — 73 170: Zwk. zur Darstellung prim. Disazofbst. — 73 551, (By.): [n. Naphtylaminsulfosäuren-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs. $(OH)_2$. — 75 738, (M.): [n. 1. N'amintrisulfosr.-azo] n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 3.6. dislfs. $(OH)_2$. — 77 551: vergl. (auxo. b) n. OH. pr. Fbst. — 79 644, (M.), Zwk. z. Darst. prim. Disazofbst.: [n. 2.6 und 2.6.8. N'aminmono- und dislfsrn.-azo] n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 4. slfs. $(OH)_2$. — 81 573, (M.), Zwk. z. Darst. prim. Disazofbst.: [n. 1.4. N'aminslfs.-azo] n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 4. slfs. $(OH)_2$. — 82 774, (By.): Zwk. z. Darst. prim. Disazofbst. — 88 391, (M.), — 89 252, (M.), — 89 346, (M.), — 91 036, (M.), — 91 894, (M.).

II. Art: (inact. n) n. OH. pr. Oxyazofarbstoffe (I. 27).

Pat. 67 426, (M.), V. z. D. v. Monoazofarbstoffen aus 1.4. Naphtylendiamin; vergl. III. Art S. 88 und (act. n) n. OH. Fbst.: [inact. n. 1.4. Acetnaphtylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalinsulfosäuren $(OH)_2$. — 68 022, (M.): Zusatz zu 67 426.

Pat. 75 738, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Zusatz zum Pat. 69 095 v. 14. Mai 1890; 28. Dec. 1890; 4. Juni 1894.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindungen nachbenannter Basen mit dieser Säure combinirt:

$\alpha_1 \alpha_3$-Nitronaphtylamin,
$\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin,
Nitronaphtionsäure,
Nitronaphtalidinsulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-β-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-γ-sulfosäure,
Nitro-β-naphtylamin-δ-sulfosäure,

(die letztgenannten vier Säuren erhalten entweder durch directes Nitriren der freien Säuren oder ihrer Acetylderivate);

Benzoyl-α-Naphtylendiamin,
Acetyl-p-Phenylendiamin,
p-Amidodimethylanilin,
Benzidinsulfon,
Diamidodiphenylmethan,
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan,
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan,
p-Amidophenol,
o-Amidophenol-p-sulfosäure $OH : SO_3H : NH_2 = 1 : 4 : 2$,
m-Amidophenol-p-sulfosäure $= 1 : 4 : 3$,
o-Amido-o-kresolsulfosäure,
m-Amido-o-kresolsulfosäure,
m-Amido-p-kresolsulfosäure,
Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53 023,
Naphtylamintrisulfosäure, welche man durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Pat. 38 281 erhält,
p-Amidodinitrodiphenylamin, welches man durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Phenylendiamin erhält (Nietzki).

In weiterer Verfolgung der in der Patentschrift Nr. 69 095 niedergelegten Erfindung wurde ermittelt, dass ausser den in dem Hauptpatent schon genannten Basen, auch noch die Diazoverbindungen der im Patentanspruch angeführten Basen bei der Combination mit der Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes ($\alpha_1\,\alpha_4$ - Dioxynaphtalin - $\beta_2\,\beta_3$ - disulfosäure) werthvolle Farbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatentes vollständig gleich, ebenso entsprechen die Eigenschaften der neuen Farbstoffe denjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes. (Tabelle S. 90 und 91.)

Pat. 79 910, (C.), Zwk. für die Darstellung von (n) Disazofbst.: [inact. n . 1 . 4 . Amidoacetnaphtalid . 6 . sulfosäure-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäure $(OH)_2$. —

III. Art: (act. n) n . OH . pr . Oxyazofarbstoffe (I. 27).

Pat. 67 426, (M.). Darstellung von Farbstoffen aus 1 . 4 . Naphtylendiamin: [act. n . 1 . 4'. Naphtylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäuren $(OH)_2$. — 68 022, (M.), Zusatz zum vorhergehenden Pat.: Fbst. aus 1 . 4 . Naphtylendiamin. — 79 910, (C.), vergl. II. Art.

IV. Art: (auxo. n) n . OH . pr . Oxyazofarbstoffe (I. 27).

Pat. 12 451, (B.): Diazoanisole combinirt mit Naphtolen. — 69 095, (M.), Chromotroppatent: [auxo. n . Amidonaphtolmethyläther-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosr. $(OH)_2$. — 73 551, (By).: [auxo. n . Amidonaphtolverbindungen-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. $(OH)_2$. — 75 357, (By.): [auxo. n . 1 . Amido . 2 . naphtoxylessigsäure - azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs $(OH)_2$. — 75 738; vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst. — 77 551; vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst. S. 80. — 79 166; vergl. (auxo. b) n . OH . pr. Fbst. S. 83. — 79 471; vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst. — 81 573, (M.), Zwk. zur Darstellung prim. Disazofbst.: [auxo. n . Amidonaphtolsulfosrn.-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. $(OH)_2$. — 89 285, (M.), Zwk. für prim. Disazofbst. höherer Ordnung. — Desgl. 91 894, (M.). —

II. Familie: n . NH_2 . pr . Amidoazofarbstoffe (I. 27).

I. Gattung: (b) n . NH_2 . pr . Amidoazofarbstoffe (I. 27). Da nur eine geringe Zahl von hierhergehörenden Farbstoffindividuen bekannt geworden ist, so sollen die Patente ohne weitere besondere Trennung in Arten aufgeführt werden. Keins derselben ist von besonderer technischer Bedeutung. (Vergl. I. 27. 28.)

Pat. 70031, (C.): Umwandlung der aus der 1 . 8 . Diamidonaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe der Amidonaphtoldisulfosäure: Zwk. — 75 743, (B.): Zwk. zur Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus 1 . 5 . Naphtylendiamin: [b . Anilinslfr.-azo] n . pr . 1 . 5 . N'ylendiamin $(NH_2)_2$. — 79 425; vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 45. — 93 595, (K.): Darstellung von Fbst. unter Verwendung der 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . sulfosr.

Pat. 63 507, (C.): [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . Diamido- und naphtalindislfs. $(NH_2)_2$. — 72 584, (C.): [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . Naphtylendiaminsulfosäuren $(NH_2)_2$.

Pat. 77 425, Leopold Cassella & Co. in Frankfurt. V. z. D. von Azofarbstoffen, welche den $\alpha_1 \alpha_4$-Azimidonaphtalinrest enthalten. 25. Nov. 1893; 2. Okt. 1894.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die sich vom $\alpha_1 \alpha_4$-Azimidonaphtalin ableiten, darin bestehend, dass man durch Kuppelung von $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiaminmono- oder -disulfosäure und Diazoverbindungen gebildete Farbstoffe mit salpetriger Säure behandelt.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch I. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Farbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-

Farbstoff aus:	Farbe des festen Farbstoffes	Farbe der Lösung desselben	Dieselbe nach Zusatz von verd. Salzsäure zur verd. wässrigen Lösung
$\alpha_1 \alpha_3$Nitronaphtylamin	grünschwarz	violett	violettroth
$\alpha_1 \alpha_2$Nitronaphtylamin	schwarz	violettroth	violettroth
Nitronaphtionsäure	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
Nitronaphtalindisulfosäure	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure	grünschwarz	carmoisinroth	carmoisinroth
Nitro-β-naphtylamin-β-sulfosäure	schwarz mit Goldglanz	fuchsinroth	fuchsinroth
Nitro-β-naphtylamin-γ-sulfosäure	grünschwarz	fuchsinroth	roth
Nitro-β-naphtylamin-δ-sulfosäure	grünschwarz	fuchsinroth	roth
Benzoyl-α-naphtylendiamin	blauschwarz	violett	violett
Acetyl-p-phenylendiamin	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
p-Amidodimethylanilin	schwarz	roth	gelbroth
Benzidinsulfon	schwarz	violett	violett
Diamidodiphenylmethan	grünschwarz	carminroth	carminroth
m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan	rothbraun	weinroth	weinroth
m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan	rothbraun	weinroth	weinroth
p-Amidophenol	schwarz	blauroth	blauroth
o-Amidophenol-p-sulfosäure $OH : SO_3H : NH_2 = 1 : 4 : 2$	grünschwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
m-Amidophenol-p-sulfosäure 1:4:3	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
o-Amido-o-kresolsulfosäure	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
m-Amido-o-kresolsulfosäure	rothbraun	fuchsinroth	blauroth
m-Amido-p-kresolsulfosäure	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53023	schwarz	fuchsinroth	fuchsinroth
Naphtylamintrisulfosäure (Pat 38281)	rothbraun	carminroth	carminroth
p-Amidodinitrodiphenylamin	grauschwarz	fuchsinroth	weinroth

$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure oder $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylendiamin-α_2-disulfosäure und den Diazoderivaten von o-, m- und p-Nitranilin, Nitro-o- und -p-toluidin, Amidoazobenzol mit salpetriger Säure behandelt werden.

Die Azofarbstoffe, in denen sich die 1.8. Diamidonaphtalindisulfosäure (Pat. 63 507) als Component befindet, lassen sich gemäss Pat. 70 031 in die entsprechenden 1.8. Amidonaphtolfarbstoffe umwandeln, wenn man sie bei höherer Temperatur mit Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien behandelt. Versucht man hier, eine analoge Reaktion mit Hülfe salpetriger Säure herbeizuführen, so wird zwar ein Mol. Nitrit absorbirt, es entstehen aber k e i n e Diazoverbindungen, sondern neue beständige Azimidofarbstoffe,

dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Reaction mit conc. Schwefelsäure	nach Verdünnung mit Wasser	Färbung im sauren Bade	Chromfärbung
weinroth	reinblau	violettroth	violettroth	tiefschwarz
blauviolett	blau	violettroth	rothviolett	tiefes blauschwarz
fuchsinroth	blau	blauroth	schmutzig blauroth	schwarzgrau
violettroth	blau	fuchsinroth	violettroth	grauschwarz
carmoisinroth	violett	carmoisinroth	carmoisinroth	braunschwarz
violettroth	violett	fuchsinroth	carminroth	tiefschwarz
weinroth	violett	fuchsinroth	dunkelroth	kohlschwarz
roth	violett	fuchsinroth	dunkelroth	kohlschwarz
weinroth	indigoblau	violettroth	violett	schwarzgrau
gelbroth	violettroth	fuchsinroth	fuchsinroth	grünschwarz
gelbroth	violettroth	gelbroth	indigoblau	gelbbraun
violett	grünblau	violett	blauviolett	schwarzgrün
weinroth	violettroth	violettroth	carminroth	schwarz
weinroth	blauroth	blauroth	weinroth	dunkelblaugrün
weinroth	blauroth	blauroth	weinroth	dunkelblaugrün
braunroth	blauroth	blauroth	violettroth	grauschwarz
blauviolett	violettroth	fuchsinroth	fuchsinroth	tiefschwarz
blauviolett	violettroth	fuchsinroth	fuchsinroth	violettschwarz
blau	violett	fuchsinroth	bläulich fuchsinroth	blauschwarz
blau	violett	blauroth	trübes blauroth	schwarzbraun
blau	blau	fuchsinroth	fuchsinroth	blauschwarz
violett	blau	fuchsinroth	fuchsinroth	blauschwarz
fuchsinroth	violettroth	carminroth	carminroth	röthlichschwarz
gelbroth	reinblau	blauroth	dunkelblauroth	grünschwarz

welche die charakteristische Gruppe: [Strukturformel: HN—N=N am Naphtalinring] enthalten. Diese Reaktion zeigt sich gleichmässig bei allen Mono- und Disulfosäuren des 1.8. Naphtylendiamins. In ihrem allgemeinen Verhalten zeigen diese Azofarbstoffe eine gewisse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Farbstoffen der 1.8. Dioxynaphtalinsulfosäuren. Ihre Nüancen sind sehr rein und etwas blauer. Sie lösen sich verhältnissmässig leicht und färben ausserordentlich gleichmässig. Bemerkenswerth ist ihre grosse Lichtechtheit.

Beispiel: Der (inact. b) n . NH_2 . pr . Farbstoff aus 27,6 kg p-Nitranilin und 75 kg 1 . 8 . Naphtylendiamin . 3 . 6 . disulfosäure wird gewonnen durch Combination in saurer Lösung. Nach beendeter Farbstoffbildung giebt man 23 kg Natriumnitrit hinzu. Zunächst geht der als dunkelgefärbter Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff in Lösung, und dann erst scheidet sich der Azimidfarbstoff in kleinen gelbrothen Nädelchen aus. Er färbt Wolle in saurem Bade fuchsinroth. Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man an Stelle von p-Nitranilin die isomeren Nitraniline oder Nitrotoluidine oder Amidoazobenzol verwendet. Die Nüancen wechseln zwischen blauroth und rothviolett.

Nimmt man an Stelle der Disulfosäure die 1 . 8 . Naphtylendiamin-monosulfosäure des Pat. 70 019, so gelangt man zu Farbstoffen, die etwas schwerer löslich sind, sonst aber mit jenen ungefähr übereinstimmen.

In Azimidoverbindung sind übergeführt worden die Farbstoffe aus

der Diazoverbindung von:	und 1 . 8 . Naphtylendiamin 3 . 6 . disulfosr.	oder 1 . 8 . Naphtylendiamin 4 . sulfosäure
o-Nitralin	blauroth	bordeaux (gelblich)
m-Nitranilin	ponceau (gelblich)	ziegelroth
p-Nitranilin	blauroth	bordeaux
Nitro-o-Toluidin	ponceau	bordeaux (gelblich)
Nitro-p-Toluidin	fuchsinroth	bordeaux (bläulich)
(Amidoazobenzol)	bordeaux (bläulich)	rothviolett.

Pat. 84 461, (A.), Zwischenkörper zur Darstellung prim. Disazofbst. aus 2 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . sulfosäure $(NH_2)_2$ mittelst p-Nitranilin. — 84 657, (A.): vergl. 3. — 93 595. — Pat. 84 657, Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabriken in Berlin. V. z. D. v. Triamidobenzolnaphtalinen. 25. Aug. 1894; 18. Dez. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Triamidobenzol-azo-naphtalinen, darin bestehend, dass man die aus p-Nitrodiazobenzol und Naphtylendiaminen entstehenden Amidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 2. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die aus p-Nitranilin und α_1 α_4-Naphtylendiamin bez. α_1 α_3-Naphtylendiamin entstehenden Amidoazokörper mittelst Schwefelalkalien reducirt.

Meldola gewann durch Einwirkung von Schwefelalkalien auf den aus Nitrodiazobenzol und 1 . Amidonaphtalin entstehenden Nitroamidoazokörper eine Diamidoazobase, die er bezeichnete als p-Amidobenzolazo-amido-α-

naphtalin. Sie ist die Combination: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. Amidonaphtalin NH_2. (Chem. Soc. Journ. 43, 432.)

Durch Einwirkung von Nitrodiazobenzol auf Diamidonaphtatinderivate und darauf folgende Reduction mittelst Schwefelalkalien lassen sich neue Basen herstellen, welche sich von der Meldolaschen Base durch die Anwesenheit einer dritten Amidogruppe unterscheiden und in Folge dessen auch andere technische Verwerthung gestatten.

13,8 kg p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotirt und mit 15,8 kg 1.8. Diamidonaphtalin in salz- oder essigsaurer Lösung combinirt. Der entstandene Nitrodiamidoazokörper wird mit Alkohol angeschlämmt, und nach Zusatz von 40 kg krystallisirtem Schwefelnatrium die Flüssigkeit zum schwachen Sieden erwärmt. Dabei wird die anfangs blau gefärbte Lösung zuerst missfarbenviolett, dann gelbroth. Ist dieser Punkt erreicht, so unterbricht man die Operation und giesst die Reaktionsmasse in Salzwasser. Das [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 8. Diamidonaphtalin $(NH_2)_2$ scheidet sich dabei als braunes in der Hitze harzig zusammenschmelzendes Product aus. —

Die Triamidobase löst sich nur wenig in heissem Wasser mit gelbbrauner Farbe, sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, mässig löslich in Aether.

Aus der alkoholischen Lösung lässt sich das Sulfat durch Schwefelsäurezusatz ausfällen. Die Salze zersetzen sich partiell in neutraler wässriger Lösung unter Abscheidung der Base; durch Säurezusatz werden sie in Lösung gehalten, deren Farbe dann intensiv carminroth ist. Eisessig löst sie blauviolett, concentrirte Schwefelsäure rothviolett. Auf Zusatz von Nitrit zur sauren Lösung der Salze entsteht ein noch näher zu untersuchendes Diazotirungsproduct. Es darf als sicher angenommen werden, dass es gelingen muss die Operation so zu leiten, dass nur die am Benzolkern in para-Stellung befindliche NH_2gruppe in die Diazogruppe verwandelt wird. Dies Product dient als Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer Farbstoffe, die sich durch tiefdunkle Nüance und Echtheit auszeichnen.

Die Salze der neuen Base lassen sich auf tannirter Baumwolle mit violettschwarzer, auf Wolle mit braunrother Farbe fixiren.

Pat. 82 626, (By.): [auxo. b. p-Amidobenzylamin-azo] Amine! —

II. Gattung: (n) n. NH_2. pr. **Amidoazofarbstoffe** (I. 28).

Pat. 70 031, (C.): Umwandlung von Azofarbstoffen, welche 1.8. Naphtylendiamin- 3.6. disulfosäure als Componenten enthalten, in solche der entsprechenden Amidonaphtolsulfosäure durch Erhitzen mit verdünnten Säuren unter Druck. — 93 595, (K.); vergl. I. Gatt. (b) n. NH_2. pr. Farbstoffe. —

III. Familie: n . NH_2 . OH . pr . **Amidooxyazofarbstoffe** (I. 26. 28).

In I. Seite 29 ist darauf hingewiesen worden, dass die Combinationen der Amidonaphtolsulfosäuren sich zum Theil diazotiren lassen, zum anderen Theil sich aber indifferent gegen die Einwirkung von Nitrit verhalten.

Diese Erscheinung hängt in den meisten Fällen weniger mit der Constitution der Säuren zusammen, als mit der Art der Kuppelung. Legt man eine Diazoverbindung in alkalischer Lösung mit einer Amidonaphtolsulfosäure, deren auxochrome Gruppen in den beiden verschiedenen Kernen des Naphtalins stehen, zusammen, so tritt sie im Allgemeinen auf jene Seite, welche die OH-Gruppe trägt. Die NH_2-Gruppe, als im andern Kern stehend, wird also nicht alterirt; sie ist demnach in saurer Lösung diazotirbar. Ganz anders liegt dagegen die Sache, wenn man in saurer, namentlich mineralsaurer Lösung kuppelt. Fast ohne Ausnahme tritt in diesem Falle die Diazogruppe in die Orthostellung zum NH_2, und man erhält Combinationen, die durchaus den β-Naphtylamincombinationen (2 . Naphtylamin als „Component" fungirend) gleichen, d. h. sie besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich nicht diazotiren zu lassen, weil aller Wahrscheinlichkeit nach in diesen Verbindungen die Amidogruppe als solche nicht mehr, sondern als NH vorhanden ist. Diese Verhältnisse sind, wie a. a. O. bemerkt, charakterisirt durch die Indices: db. und ind. Sie bezeichnen, wie aus vorstehendem ersichtlich, also nicht nur das Verhalten der betreffenden Verbindung gegen Nitrit, sondern es ist, was unter Umständen als besonders wichtig erscheinen dürfte, zu gleicher Zeit daraus zu ersehen, ob die Combination in alkalischer oder saurer Lösung vorgenommen wurde. — Von den n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffen gilt im Allgemeinen dasselbe wie von den Farbstoffen der II. Familie: die Combinationen an sich sind von nur untergeordneter technischer Bedeutung, sie übertreffen indessen alle anderen an Wichtigkeit für die Darstellung von primären n . NH_2 . OH . Disazofarbstoffen.

Zu den unzweifelhaftesten, vorzügliche primäre Eigenschaften zeigenden „Componenten" gehören die 1 . 8 . Amidonaphtol . 4 und 5 . sulfosäure, die 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure, 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . 6 . disulfos. (Pat. 86 814) und 2 . 3 . Amidon'ol . 6 . sulfos. (Pat. 88 848).

I. Gattung: (b) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 28. 29).

I. Art: (b) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 29).

1 . ind. Fbst.: Pat. 60 494, (By.). Zusatz z. Pat. 58 271: Azofarbstoffe für Druck und Färberei: [b . Amidobenzoësäuren u. s. w. -azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . disulfos. . NH_2 . OH.

Pat. 70031, Kl. 22, Leop. Casella & Co., Frankfurt a/M. — Verfahren zur Umwandlung der aus der $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\,\beta_3$-disulfos. abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. — Vom 17. Aug. 1891 ab; ausgelegt den 13. März 1893; ertheilt den 14. Juni 1893.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Umwandlung der aus Diazokörpern und der $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Azoderivate der $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. (H) durch Erhitzen der ersteren mit verdünnten Mineralsäuren oder wässrigen kaustischen Alkalien;

2. die Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die aus den Diazoderivaten von Anilin, Toluidin, Xylidin, Sulfanilsäure, Toluidinslfs., α- und β-Naphtylamin, Naphtionsäure, β-Naphtylamin-β-slfs., β-Naphtylaminslfs. F; Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfos., Amidobenzoësäure, α-Naphtylamindisulfos. (Pat. 27346 u. 41957), β-Naphtylamin-γ-dislfs. und $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-dslfs. dargestellten Azofarbstoffe mit verdünnten Mineralsäuren oder wässrigen kaustischen Alkalien erhitzt werden.

Es ist technisch und wissenschaftlich gleich interessant, dass sich die Combinationen der allgemeinen Formel: [R.-azo] n.pr. 1.8. Diamido. 3.6. disulfosäure $(NH_2)_2$ in die Farbstoffe [R.-azo] n.pr. 1.8. Amidon'ol. 3.6. disulfosäure $(NH_2 . OH)$ umwandeln lassen, indem man sie unter bestimmten Bedingungen mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalilaugen erwärmt. Die erhaltenen Farbkörper sind identisch mit denjenigen des Pat. 62368; sie lassen sich also auch wie diese auf der Faser diazotiren und weiter combiniren.

Beispiel: 46,5 kg des aus 1 Molecül Diazobenzol und 1 Molecül Diamidonaphtalin-α-dislfs. erhaltenen braunen Farbstoffes werden in 1000 Liter Wasser gelöst und 100 kg Salzsäure hinzugegeben. Man erwärmt zunächst auf 60° C., wobei sich allmählich die Nüance von violett nach roth hin ändert, dann kocht man kurze Zeit auf und lässt erkalten. In der Mutterlauge findet sich neben dem neuen Fbst. 1 Mol. Chlorammonium.

Pat. 70345, (C.): vergl. (b) n. OH. pr. S. 65 und (inact. b) n. OH. pr. Farbstoff. — 70393, (C.): Prim. Disazofarbstoffe aus 1.8. Amidon'ol. 3.6. disulfosäure: Zwischenkörper. — 73048, (C.): 2. Zus. zu 67062 [b. Anilinazo] n.pr. (?) Amidon'olsulfos. L. NH_2. OH. — 75015, (C.): [b. Anilin-, Sulfanilin-, Metanslfs.-, o-Toluidinsulfos.-azo] n.pr. 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs.. NH_2. OH. — 79171, (M.): [b. „Thiobasis“-azo] n.pr. „H“-säure. NH_2. OH. — 79425; vergl. (b) b. OH. pr. Farbst. — 80234; vergl.

(b) n . OH . pr . Farbst. — 81 241, (B.): Zwischenproducte zur Darstellung prim. Disazofarbst. Vergl. Palatinschwarz. — 81 843, (C.): [b . Dehydrothiotoluidin-, Dehydrothioxylidine-azo] n . pr . „H"-säure (NH_2 . OH); Zwischenkörper. — 87 976, (B.): Zwischenkörper zur Darstellung von Benzidinfarbst. — Desgl. 88 596, (B.). — 91 855, Gesellschaft für chem. Industrie in Basel: Zwischenkörper [b . Amidobenzaldehyd-azo] n . pr . Amidonaphtolsulfosäuren . (NH_2 . OH).

1 . db . Fbst.: Pat. 58 688, (M.); vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst. S. 79. — 71 199, (B.): [b . Anilin-, Toluidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . sulfos. NH_2 . OH; Amer. Pat. 524 665; Engl. Pat. 7713/1891; Franz. Pat. 213 232; Friedl. III. 608. — 79 425; vergl. (b) b . OH . pr . Farbst. — 87 976 (B.); vergl. 1 . ind. — 88 596; vergl. 1 . ind.

II. Art: (inact. b) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 30).

2 . ind . Fbst.: Pat. 70 345, (C.); vergl. (b) n . OH . pr . Fbst. und (inact. b) n . OH . pr . Farbst. — 70 393, (C.): [inact. b . m-Nitro-o-toluidin-azo] n . pr . „H"-säure . NH_2 . OH; vergl. pr . n . NH_2 . OH . Disazofarbst. — 73 321, (M.); vergl. (act. b) n . OH . pr . Farbst. — 73 607, (C.); vergl. (inact. b) n . NH_2 . OH . ind. Farbst. — 75 015, (C.): [inact. b . Nitranilin-azo] n . pr . „H"-säure . NH_2 . OH. — 75 710, (C.): [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . (und nicht pr.) 1 . 8 . Amidon'olsulfosäuren . NH_2 . OH. — 77 703 (?). — 81 241, (B.); vergl. prim. Disazofarbst.: Palatinschwarz. — 86 814, (A.): [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH. — 86 915, (A.): [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH; Zwischenkörper. — 88 848, (A.): [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . pr . 2 . 3 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH; Zwischenkörper. — 89 091, (M.): [inact. b . m-Nitranilinslfs.- (Pat. 86 097) azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . mono- und 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH. — 90 770, (M.): [inact. b . Acet-p-phenylendiamin- und p-toluylendiamin-azo] n . pr . (?) Amidon'oldislfs. (Pat. 53 023) NH_2 . OH; vergl. (act. b) n . NH_2 . OH . Farbstoffe. — 91 817. — 91 855; vergl. I. Art, 1 . ind.

2 . db . Fbst.: Pat. 70 885, (M.); vergl. (inact. b) n . OH . pr . Farbst. — 75 015, (C.): [inact. b . m-Nitranilin-azo] n . pr . „H"-säure. — 84 145. — 89 091. — 90 770. — 91 507.

III. Art: (act. b) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 30).

3 . ind . Fbst.: Pat. 77 703 (?). — 86 814, (A.): [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . pr . „H"-säure . NH_2 . OH. — 86 915; vergl. 2 . ind . Fbst. — 88 848; vergl. 2 . ind. — 90 770; vergl. 2 . ind . Fbst.

3 . db . Fbst.: Pat. 70 885; vergl. (inact. b) n . OH . pr . Fbst. — 90 770; vergl. 2 . ind . Fbst.

IV. Art: (auxo. b) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 30).

4 . ind . Fbst.: Pat. 60494, (By.); Farbst. für Färberei und Druck: [auxo. b . Amidosalicylsäuren- u. s. w. azo] n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtoldisulfs. . NH_2 . OH; vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst. — 77 703. — 81 241, (B.); vergl. Palatinschwarz. — 82 626. — 91 855; vergl. I. Art: 1 . ind. Fbst.

4 . db . Fbst.: Pat. 82 626. — 93 443; vergl. (auxo. b) n . OH . pr . Fbst.

II. Gattung: (n) n . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofarbstoffe (I. 31).

Die Zahl der zur II. Gattung gehörenden Patente ist eine so geringe, dass eine Gliederung hier nicht erfolgen soll. Man vergl. I. 31, 32.

Pat. 70 031, (C.). Umwandlung von n . NH_2 . NH_2 . pr. in n . NH_2 . OH . pr . Farbstoffen. S. 95.

Beispiel: 62 kg der Combination: [n . 2 . 7 . N'aminslfs.-azo] n. pr . 1 . 8 . Diamidon'alin . 3 . 6 . dislfs. $(NH_2)_2$ werden mit 300 l Wasser und 120 kg Natronlauge so lange zum Kochen erhitzt, bis die Entwicklung von Ammoniak aufgehört hat. Man neutralisirt und scheidet den Farbstoff ab. In beiden Fällen wird nur eine der beiden Amidogruppen durch OH ersetzt. Vergl. (b) n . NH_2 . OH . ind. Farbstoffe.

Pat. 70 393; Zwischenkörper. Zus. z. 65 651. — 71 199, (B.); vergl. Palatinschwarz. — 75 015, (C.): [n . Naphtylaminsulfosäuren-azo] n . pr . „H"-säure . NH_2 . OH. — 77 703. — 81 241, (B.): Zwischenkörper für prim. Disazofarbstoffe. — 86 198; vergl. Nachtrag. Die im Patent beschriebene Combination dürfte den Thatsachen nicht entsprechen. — 90 770. — 91 817. — 91 855: Zwischenkörper zur Darstellung prim. Disazofarbstoffe.

II. Unterklasse: Gewöhnliche Monoazofarbstoffe. (I. 18, 32.)

I. Ordnung: b. (gewöhnliche) Monoazofarbstoffe (d. Benzolreihe). (I. 18, 32.)

I. Familie: b . OH . Oxyazofarbstoffe (d. Benzolreihe) (I. 32).

I. Gattung: (b) b . OH . Oxyazofarbstoffe (d. Benzolreihe) (I. 32).

Während bei den (b) b . OH . pr . Farbstoffen das Resorcin als Componente die Hauptrolle spielt, ist für diese und die II. Gattung die Salicyl-

säure und ihre Homologen von allerhöchster technischer Bedeutung, da die Alizaringelb- und Diamantgelbmarken, Diamantflavin und Oriolgelb mit ihrer Hülfe dargestellt worden sind. Die Combination mit Salicylsäure bietet einige Schwierigkeiten; sie geht am glattesten vor sich, wenn man in schwach ätzalkalischer oder sehr stark sodaalkalischer Lösung arbeitet; jede einzelne dieser Verbindungen bedarf indessen einer eigenen Ausarbeitung, so dass eine allgemein gültige Fabrikationsmethode im Interesse guter Ausbeuten nicht durchführbar erscheint.

I. Art: (b) b . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 32).

Die Salicylsäurecombinationen, mit denen man bei den (b) b . OH . Oxyazofarbstoffen zumeist zu rechnen hat, besitzen einige Eigenschaften, welche sie für die Färbereitechnik ganz besonders werthvoll machen. Ihre fast durchgehend gelben Nüancen sind von hervorragender, beinahe einzig dastehender Lichtechtheit, und ausserdem besitzen sie wegen der benachbarten Hydroxyl- und Carboxylgruppe das Vermögen, mit geeigneten Metalloxyden Farblacke zu bilden, welche sich durch grosse Wasch- und Walkechtheit auszeichnen. Aus diesen Gründen sind sie geeignet in scharfe Concurrenz mit den natürlichen gelben Farbstoffen zu treten, deren Verwendung schon jetzt beträchtlich herabgemindert ist. Zunächst sträuben sich einzelne Färber noch gegen eine allgemeinere Verwendung der genannten Azofarbstoffe, weil man ihnen eine zu grosse Schwerlöslichkeit vorwirft; nach dieser Richtung hin hat also die chemische Technologie noch Fortschritte zu machen; dann aber auch, und das klingt merkwürdig genug und ist doch von grosser Bedeutung: einzelne der Salicylsäureverbindungen sind zu echt, da die beim Druck benutzten „Mitläufer“ sich auf die gewöhnliche Weise nicht mehr vom Salicylsäure-Farbstoff reinigen lassen.

Pat. 22 707, Harmsen in Waldhoff b. Mannheim: [b . Anilin-, Toluidin-, Xylidin-azo] b . Oxybenzoësäure, 1 . 3 . 4 . Oxy-m-toluylsäure, 1 . 3 . 4 . Oxyisophtalsäure (OH). —

Pat. 48 465, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. Uebertragen auf Bad. Anilin- und Sodafabrik. V. z. D. v. Azofarbstoffen unter Verwendung der nach Pat. 47 102 erhältlichen Sulfosäuren des geschwefelten Paratoluidins. Vom 21. Aug. 1888; ausgelegt den 31. Dec. 1888; ertheilt den 10. Juli 1889.

Patentanspruch: V. z. D. gelber bis rother substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass die Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins (Primulin), welche in dem Pat. 47 102 beschrieben worden ist, diazotirt und mit Salicylsäure, β-Naphtol-α- oder β-Naphtol-β-monosulfosäure combinirt wird.

Die „Sulfosäure des geschwefelten p-Toluidins“: Primulin wird nach Pat. 47 102 auf folgende Weise dargestellt: 200 kg p-Toluidin werden mit 119 kg Schwefel zusammengeschmolzen, und zwar erhitzt man im Laufe von 24 Stunden bis auf 190° und während ca. 12 Stunden von 190—250°, bez. so lange, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Schmelze besteht aus einem in Alkohol leicht (Dehydrothio-p-toluidin) und einem sehr schwer löslichen Theil (Primulinbase). Die letztere löst sich orangefarben in concentrirter Salzsäure, wird durch Wasser aber wieder in hellgelben Flocken ausgeschieden. Zur Ueberführung in die Sulfosäure trägt man 50 kg der gereinigten Base nach und nach unter starkem Umrühren und guter Aussenkühlung in 200 kg Oleum (30 % SO_3) ein, erwärmt dann langsam auf 80° C. und hält so lange auf dieser Temperatur, bis sich eine in Wasser gegossene Probe der sich abscheidenden Sulfosäure klar in Soda auflöst. Dann verfährt man mit der ganzen Masse ebenso und fällt das Natronsalz des Primulins mittelst Kochsalz aus. Löst man von dem getrockneten reinen Farbstoff 10 kg in 100 l Wasser, fällt vorsichtig die freie Farbsäure in möglichst feiner Form mit 30 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,19) aus, so kann man sie durch langsamen Zusatz von circa 3 kg Natriumnitrit diazotiren. Die völlige Ausdiazotirung dauert mehrere Stunden, es ist deshalb vor allem auf wirkliche Vollendung der Reaction zu achten.

Oriolgelb (G.); Baumwollgelb R (B.); Alkaligelb (D.) ist die Combination der genannten Primulindiazoverbindung mit einer Lösung von 5 kg Salicylsäure und 30 kg calc. Soda in 200 Liter Wasser. Der nach längerem Rühren (ca. 12 Stunden) gebildete Farbstoff: [b.Primulin-azo] b.Salicylsäure.OH wird wie üblich aufgearbeitet. Er dient unter Zusatz von Seife und phosphorsaurem Natron zum Färben von Baumwolle. Zur Herstellung einer Druckfarbe löst man 200 g Farbstoff in 1 Liter Wasser, fügt 3 kg Verdickung und 400 ccm essigsaures Chrom von 18° B. hinzu. Nach dem Drucken wird 1½ Stunden lang gedämpft, dann geseift. Oriolgelb kann mit allen mit Chrom fixirbaren Farbstoffen combinirt werden. Die Lichtechtheit ist nicht gerade eine hervorragende, entspricht aber vollkommen den meisten Anforderungen. Es kommt als bräunlichrothes Pulver in den Handel, welches in Wasser orangegelb löslich ist. Salzsäure erzeugt eine gelbe Fällung, Natronlauge macht die Farbe etwas röther. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich scharlachroth, beim Verdünnen entsteht ein braungelber Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 113; Lehne Nr. 75; Handb. 617; Hummel-Kn. 315; Lefèvre 551; — Amer. Pat. 398 990; Franz. Pat. 192 628.

Pat. 58 271, (By.). Farbstoff für Druck und Färberei: [b. Amidobenzoësäure-, Amidophtalsäure-azo] b. Salicylsäure, m- und o-Kresolcarbonsäure (OH); vergl. 22 707. — Aehnlich dem vorhergehenden: 60 500; Zusatz zu 58 271:

Diamantgelb R in Teig (By.) ist die von Lauch & Krekeler 1889 aufgefundene Combination: [b. o-Amidobenzoësäure-azo] b. Salicylsäure. OH. Braune, in Wasser schwer lösliche Paste; färbt chromgebeizte Wolle rothstichig gelb. — Sch.-Jul. III. 114; Lehne Nr. 191; Handb. 865; Engl. Pat. 8299/1889; Nietzki III. 64; Lefèvre 149.

Diamantgelb G in Teig, graugelbe Paste, färbt chromgebeizte Wolle grünstichig gelb: [b. m-Amidobenzoësäure-azo] b. Salicylsäure. OH. Vergl. Marke R; Sch.-Jul. III. 116; Lehne Nr. 190; Handb. 864; Lefèvre 151.

Pat. 71 442; vergl. (auxo. b) b. OH. Farbstoff: 4. Art: [b. Amidobenzoësäuren u. s. w. -azo] b. Nitrosoresorcin. $(OH)_2$. — 79 425; vergl. (b) b. OH. pr. Farbstoff; S. 45. Unter dies Pat. fallen die verschiedenen Chromechtgelbmarken des Handels.

Darstellung von Chromechtgelb: 38 kg der durch Sulfuriren entstandenen Monosulfosäure des Amidotriazins aus Benzaldehyd und Diamidoazobenzol werden mittels 7 kg Nitrit diazotirt. Die in Wasser lösliche Diazoverbindung lässt man dann in eine ätzalkalische Lösung von 14 kg Salicylsäure einfliessen. Aus der entstehenden gelben Lösung fällt man den leicht löslichen Farbstoff in Form der freien Farbstoffsäure durch Zusatz von Kochsalz und Säure aus. Er färbt Wolle in saurem Bade oder unter Anwendung von Chrombeizen gelb. — Ber. 30, 2598 (Nölting & Wegelin).

Pat. 84 893, (B.). Zwk. z. Darstellung von subst. Farbstoffen. — 87 976, (B.), desgl. — Ferner gehören hierher die versagten Patentanmeldungen F. 2084, — F. 6114 und — C. 2643; Darstellung von zum Drucken und Färben geeigneter Farbstoffe: [b. Primulin-azo] b. Phenole. OH. —

II. Art: (inact. b) b. OH. Oxyazofarbstoffe (I. 33). — Zu den (inact. b) b. OH. Farbstoffen gehören die viel gebrauchten Alizaringelbmarken, die sich von dem Diamantgelb vor allem durch die Anwesenheit von einer oder mehreren Nitrogruppen im ersten Gliede der Combination unterscheiden. Sie werden zum Färben chromgebeizter Wolle und Baumwolle und zum Baumwolldruck verwandt. Vergl. untenstehende Farbstoffe.

Pat. 6715, (Roussin & Poirrier): vergl. (inact. b) n. NH_2. Farbstoffe. — 42 011, (B.): Zwischenkörper.

Pat. 44170, Kl. 22, Dr. R. Nietzki in Basel (Schweiz). Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. V. z. D. gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren. Vom 16. Nov. 1887; ausgelegt den 16. Jan. 1888; ertheilt den 20. Juni 1888.

Patentanspruch: V. z. D. v. Farbstoffen 1. durch Einwirkung von Salicylsäure auf die Diazokörper, welche aus folgenden Nitroaminen dargestellt werden: m-Nitranilin, m-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 77,5^0), o-Nitro-p-toluidin (Schmelzpunkt 114^0), p-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 128^0), m-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107^0), statt welcher Körper auch die durch partielle Reduction des technischen Binitrotoluols sowie die durch Nitrirung der technischen Toluidine erhaltenen Gemenge benutzt werden können, ferner das durch Nitriren des technischen Xylidins erhaltene Nitroxylidin;

2. durch Combination der o-Nitrodiazobenzolsulfosäure mit α-Oxynaphtoësäure.

Als Alizaringelb GG; R; GGW und RW-Pulver, Beizengelb O (M.) kommt in den Handel die Combination [inact. b. m-Nitranilinazo] b. Salicylsäure. OH, erfunden 1887 von R. Nietzki. Zur Darstellung von GGW diazotirt man 10 kg meta-Nitranilin (p-Nitranilin u. s. w.), indem man sie unter Zusatz von 40 kg Salzsäure 20^0 B. in 150 Liter Wasser löst, unter guter Kühlung ca. 5,4 kg Nitrit in 25proc. Lösung hinzufügt und so lange rühren lässt, bis alles Metanitranilin verschwunden ist. Die erhaltene Diazoflüssigkeit lässt man dann in eine Lösung von 40 kg Salicylsäure und 30 kg calc. Soda in 150 Liter Wasser einlaufen. Die Bildung des Azofarbstoffes ist vollendet, wenn sich kein meta-Nitrodiazobenzol mehr nachweisen lässt; er ist zum grössten Theil ausgeschieden, was von ihm noch in Lösung ist, lässt sich leicht durch Kochsalz ausfällen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kommt Alizaringelb häufig als Teigwaare zur Verwendung. Die Marke GGW ist ein blassgelbes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol und Aether mit orangegelber bis gelber Farbe, unlöslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es orangefarben, beim Verdünnen wird es vollständig in blassgelben Flocken ausgefällt. Erhitzt man die Lösung, so wird ihre Farbe nicht verändert, beim Verdünnen tritt indessen keine Abscheidung mehr auf. Die wässrige Lösung wird durch Natronlauge orange, beim Erwärmen röther. Zinnstaub reducirt den Farbstoff in alkalischer Lösung äusserst leicht, das Filtrat wird sofort blassgelb, der Filterrand röthlich.

Anwendung: In der Wollfärberei vielfach auf loser Wolle als echter

Ersatz des Gelbholz, hauptsächlich in Mischung mit Alizarinfarben, ferner als Gilbe für einwässrige Chromogen-I. Farben. Ferner auf Kammzug für schwere Walke und für Wasserwalke. In der Garnfärberei hauptsächlich für Webgarne zu Walkwaaren, aber auch als echte Strick-, Strumpf- und Teppichgarne. Auf Stückwaare als echteste Gilbe in Combination mit Alizarinfarben, zu Echtgrün auf Küpengrund. Im Kammzugdruck à la Vigoureux in grossem Maassstabe. Auf Seide zu waschechten Farben auf Strang. Im Kattundruck als Chromdampffarbe zu vollen Mischfarben, Modefarben und als Selbstfarbe, ferner als gelber Farbstoff für Herstellung von Färbeartikeln auf vorgedruckter oder reservirter Chrombeize. In der Baumwollfärberei auf loser Baumwolle, Stückwaare und auf Garnen mit Chrombeize als echtes Gelb. In der Lackfabrikation für echtes Gelb zum lithographischen Druck. — Friedl. III. 323; Sch.-Jul. III. 27; Lehne Nr. 21; Handb. 862; Die Theerfarbst. d. (M.); Nietzki II. 60; Färberzeitung I. 8, 26; Bull. de Mulh. 1892, 198; Lefèvre 159. 161; Amer. Pat. 429 019; Engl. Pat. 17 583/87; Franz. Pat. 187 821.

Alizaringelb R, Orange R, Terracotta R, Alizaringelb RW-Pulver ist die Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] b. Salicylsäure. OH; entsteht durch Kuppelung von p-Diazonitrobenzol mit Salicylsäure oder durch Nitriren von [b. Anilin-azo] b. Salicylsäure. OH. Es wurde 1885 von Meldola, bez. 1888 von Walter erfunden, kommt als hellbraune Paste in den Handel und färbt chromgebeizte Wolle orangegelb. — Sch.-Jul. III. 34; Lehne Nr. 22; Handb. 863; Meldola: Ber. 1885, 1058; Amer. Pat. 431 297; Engl. Pat. 13 920/1888; Franz. Pat. 193 190/1888; Friedl. II. 323; Nietzki III. 64; Lefèvre 161, 447.

Pat. 46 203, Kl. 22, Dr. R. Nietzki in Basel (Schweiz). Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. V. z. D. gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren. Zusatz zu Nr. 44 170. Vom 25. Febr. 1888 ab; ausgelegt den 17. Sept. 1888; ertheilt den 19. Dec. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. v. Farbstoffen: 1. durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol, sowie der im Patentanspruch 1. des Hauptpatentes genannten Nitrodiazoverbindungen auf die durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ortho-, Meta- und Parakresol, sowie auf das rohe Gemisch dieser Körper (Steinkohlentheerkresol) erhaltenen Kresotinsäuren;

2. durch Einwirkung derselben Nitrodiazoverbindungen auf α-Oxynaphtoësäure.

Die genannten Combinationen sind nicht im Handel; sie färben röthlichgelb bis braungelb, ähneln in ihren Eigenschaften fast vollkommen

dem Alizaringelb und werden auch auf analoge Weise dargestellt. Die Kresotinsäurecombinationen sind in technischer Beziehung den Oxynaphtoësäureverbindungen überlegen, beide Reihen sind im Stande, mit Metallen Lacke zu bilden, die sich durch Beständigkeit gegen Walke und Licht auszeichnen.

Pat. 46737, (B.). Disazofarbstoffe durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen mittels Phosgen. Zwischenkörpern: [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] b . Salicylsäure . OH. —

Pat. 48357, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. gelber und brauner Farbstoffe durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren. Zweiter Zusatz zu Nr. 44170. Vom 21. Nov. 1888 ab; ausgelegt den 28. März 1889; ertheilt den 3. Juli 1890.

Patentansprüche: 1. V. z. D. eines gelben Farbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle der im Anspruch 1 des Hauptpatentes 44170 genannten Diazoverbindungen die Diazoverbindung aus o-Nitranilin verwendet;

2. V. z. D. gelber Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in Anspruch 2 des Hauptpatentes 44170 genannten o-Nitrodiazobenzolsulfosäure ein Salz des o-Nitrodiazobenzols verwendet oder dieses einwirken lässt auf eine der o-Oxycarbonsäuren aus den drei isomeren Kresolen.

[inact. b . o-Nitranilin-azo] b . Salicylsäure . OH.

[inact. b . o-Nitranilin-azo] b . Kresotinsäure . OH.

Pat. 66434, (By.): Beizenfärbende Azofarbstoffe, Zwischenkörper. — 76816, (B.) Bülow: [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] b . Salicylsäure . OH.

Patentschrift Nr. 81501, Kinzlberger & Comp. in Prag. V. z. D. v. Azofarbstoffen mittels β-Resorcylsäure. 13. März 1894; 11. Mai 1895.

Patentansprüche: 1. Darstellung von gelben und orangen Azofarbstoffen mittelst Resorcylsäure durch Einwirkung von nitrirten Diazoverbindungen der Benzolreihe auf diese Säure in saurer Lösung.

2. Darstellung von Farbstoffen nach Anspruch 1 aus m- oder p-Nitranilin und β-Resorcylsäure.

Während die β-Resorcylsäure $C_6H_3 . COOH . (OH)_2 = COOH : OH : OH = 1 : 2 : 4$ sich in alkalischer Lösung mit nitrirten Diazoverbindungen leicht zu werthlosen, meist unlöslichen prim. Disazofarbstoffen der Benzolreihe vereinigt, geht in essigsaurer Lösung die Vereinigung zum Oxyazofarbstoff glatt vor sich. Die neuen Combinationen haben die Eigenschaft metallische Beizen anzufärben, da im Componenten OH- und COOHgruppe in Orthostellung zu einander stehen; sie zeichnen sich ferner durch ihre

grosse, doppelte bis vierfache Farbstärke aus, und ihre Färbungen auf chromirter Wolle oder Baumwolle sind von ganz vorzüglicher Wasch-, Walk- und Lichtechtheit. Technisch am wichtigsten erscheinen die mittelst m- und p-Nitranilin hergestellten Farbstoffe, die sich durch hervorragende Reinheit und Lebhaftigkeit der Nüance auszeichnen. Es kommen in den Handel:

Prager Alizaringelb G, ist die Combination [inact. b . m-Nitranilin-azo] b . (?) Resorcylsäure . $(OH)_2$; gelbes, in Wasser lösliches Pulver. — Sch.-Jul. III. 28.

Prager Alizaringelb R (Kinzlberger in Prag) ist die Combination [inact. b . p-Nitranilin-azo] b . (?) Resorcylsäure . $(OH)_2$; orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver; färbt chromgebeizte Wolle leuchtend orangegelb. — Sch.-Jul. III. 35.

Pat. 89 091, (M.): [inact. b . m-Nitranilinsulfosäure-azo] b . Salicylsäure . OH.

III. Art: (act. b) b . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 33). — Sie sind nur von Bedeutung als Zwischenproducte zur Darstellung von (b) Disazofarbstoffen.

Pat. 42 011, (B.): Zwischenkörper: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] b . Salicylsäure . OH. — 46 737, (B.): Zwischenkörper, vergl. II. Art. — 66 434, (By.): Zwischenkörper. — 68 529, (By.): Zwischenkörper. — 69 445, (By.): Zwischenkörper. — 76 816: Zwischenkörper.

Pat. 81 376, Joh. Rud. Geigy & Comp. in Basel. V. z. D. beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pyrogallol. Zusatz zum Pat. 81 109 vom 17. Juni 1893; 12. Juni 1894; 8. Mai 1895.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem in dem Pat. 81 109 gekennzeichneten Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol, darin bestehend, dass dieses an Stelle der im Hauptpatente genannten p-Diazophenole hier mit den Monodiazoverbindungen der p-Diamine in alkalischer Lösung combinirt wird.

2. Die Anwendung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens auf folgende p-Diamine: p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Diäthyl-p-phenylendiamin, Methyl-p-toluylendiamin, Aethyl-p-toluylendiamin, Aethylbenzyl-p-phenylendiaminsulfosäure.

Sowie sich p-Diazophenole mit Pyrogallol in alkoholischer Lösung combiniren lassen (Pat. 81 109), so auch die Monodiazoderivate der p-Diamine. Die Reaktion gilt demnach ganz allgemein für diejenigen

Diazoverbindungen, welche noch eine freie, maskirte oder alkylirte (I. pag. 20) auxochrome Gruppe in para-Stellung besitzen.

Mittelst p-Phenylendiamins und p-Toluylendiamins erhält man Farbstoffe, welche die chromirte Faser braunviolett färben, während die substituirten Diamine, wie Dimethyl- oder Diäthyl-p-phenylendiamin, Farbstoffe liefern, deren Chromlacke in hellen Nüancen grauviolett, in dunklen dagegen schwarzviolett bis tiefschwarz gefärbt sind. Methyl- und Aethyl-p-Toluylendiamin geben Farbstoffe von rötherer Nüance. Sie sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Mineralsäuren leicht lösliche braungelb gefärbte Salze bilden, welche auch mit Tanninbeizen braun bis grau gefärbte Lacke bilden. Alkalien liefern schwer lösliche, dunkelbraun gefärbte Salze.

Beispiel: 22 kg p-Phenylendiamin und 14 kg Nitrit werden in 300 l Wasser gelöst und in ein Gemisch von 55 kg Salzsäure von 21° B. und 400 kg Eis unter gutem Rühren einfliessen gelassen. Unter diesen Umständen bildet sich zum grössten Theile die Monodiazoverbindung des p-Phenylendiamins (?). Dazu wird eine Lösung von 26 kg Pyrogallol in 100 l Wasser gegeben und dann langsam 50 kg Soda in 180 l Wasser hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehenlassen säuert man mit 100 kg Salzsäure an und filtrirt den Farbstoff ab, der am besten als Teig zur Verwendung gelangt.

IV. Art: [auxo. b] b. OH. Oxyazofarbstoffe (I. 33). — Technische Verwendung hat von den auxochromen Amidoderivaten in Combination mit b. OH. Componenten nur das Amidooxydiphenyl gefunden, welches nach dem Verfahren des Pat. 52661 (B.) darstellbar ist, indem man Benzidin einseitig diazotirt und durch Aufkochen die Diazo- durch die OHgruppe ersetzt. Weit einfacher und glatter werden derartige Combinationen indessen nach dem Pat. 60373 erhalten.

Pat. 52661 (B.); Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls: Oxyamidodiphenyl (vergl. S. 51) combinirt mit Salicylsäure. — 10 kg Chlorhydrat des Oxyamidodiphenyls werden in 10 kg Natronlauge (40 % NaOH) und 150 l Wasser gelöst. Zum Zwecke des Diazotirens fällt man aus dieser Lösung das salzsaure Salz des p-Oxyamidodiphenyls in feinst vertheiltem Zustande aus, indem man 40 kg Salzsäure (20 % HCl) mit der fünffachen Menge Wasser und Eis verdünnt und sie dann unter starkem Rühren in jene Lösung einlaufen lässt. Nach dem Abkühlen auf 0° C. diazotirt man durch allmählichen Zusatz von ca. 3,1 kg Natriumnitrit in 25 l Wasser

und lässt die Mischung sodann in der Kälte stehen. Die Nitritreaktion darf nicht vollkommen verschwinden; es muss sich mit Jodstärkepapier ein deutlicher Ueberschuss von salpetriger Säure nachweisen lassen. Die erforderlichenfalls filtrirte Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wird hierauf unter beständigem Rühren in eine eiskalte Lösung von 6 kg Salicylsäure in 33 kg Natronlauge (40 % NaOH) und 500 l Wasser eingetragen.

Nach 48stündigem Rühren wird mit verdünnter Salzsäure nahezu neutralisirt, aufgekocht, filtrirt, der Farbstoff mit Kochsalz gefällt, gepresst und getrocknet.

Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen oder Seifenbade rein gelb an und stimmt in allen sonstigen Eigenschaften überein mit dem Diamantflavin G, hergestellt nach dem Verfahren des folgenden Patentes.

Pat. 60373, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. beizenfärbenden Azofarbstoffen. Vom 26. Mai 1891; ausgelegt den 3. Aug. 1891; ertheilt den 11. Nov. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. v. beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von 1 Molecül Tetrazodiphenyl-, Tetrazoditolyl-, Tetrazophenyltolyl- oder Tetrazodiphenyldimethyläther auf 1 Molecül Salicylsäure, o- oder m-Kresotinsäure, α- oder β-Oxynaphtoësäure entstehenden Zwischenproducte in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt.

Die durch Kuppelung von 1 Molecül Tetrazoverbindung mit 1 Molecül o-Oxycarbonsäure entstehenden „Zwischenkörper“, welche ihrer Bildung gemäss noch eine freie Diazogruppe enthalten, zersetzen sich beim Kochen in saurer Lösung in der Weise, dass unter Stickstoffentwicklung die Hydroxylgruppe an Stelle der Diazogruppe tritt und Verbindungen von der allgemeinen Formel: [OH . D . azo] o-Oxycarbonsäure (OH) entstehen. Diese zeichnen sich vor den „Chrysaminen“ dadurch aus, dass sie sich nicht nur, wie diese, zur Erzeugung walkechter Farben auf Wolle verwerthen lassen, sondern auch in der Kattundruckerei Verwendung finden können, da sie beim Seifen nicht ins Weisse gehen. Die so erhaltenen Combinationen sind identisch mit denjenigen Farbstoffen, welche sich nach dem Verfahren des Pat. 52661 aus der Diazoverbindung des p-Oxyamidodiphenyls und der o-Oxycarbonsäuren gewinnen lassen. Als technischer Fortschritt ist die Einfachheit der Bildung hervorzuheben, während das Oxyamidodiphenyl bei weitem nicht so glatt aus dem Benzidin herstellbar ist, da hierbei als Nebenreaktion immer Tetrazodiphenyl auftritt. (Schultz, Chemie d. Steinkohlentheers, Bd. II. 262.)

Zur Darstellung des Farbstoffes [auxo. p-Oxyamidodiphenyl. (OH) -azo] Salicylsäure (OH), Diamantflavin G des Handels, verfährt man folgendermaassen:

10 kg Benzidin werden in 500 l Wasser unter Zugabe von 28 kg Salzsäure (20^0 B.) gelöst, mit Eis abgekühlt und mittelst etwa 7,5 kg Nitrit in 50 l Wasser tetrazotirt. Die sich schnell bildende Tetrazoverbindung lässt man einlaufen in eine eiskalte Lösung von 15 kg calc. Soda und 8,2 kg Salicylsäure in 500 l Wasser. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Zwischenproductes beendet. Dann macht man mittelst Schwefelsäure sauer, filtrirt ab, suspendirt den Filterrückstand in 2000 l Wasser und 40 kg Schwefelsäure (66^0 B.) und erhitzt mehrere Stunden zum Sieden. Die ausgewaschene und filtrirte Farbstoffpaste wird direct zum Färben und Drucken eines röthlich gelben Tones benutzt. — Sch.-Jul. III. 71; Lefèvre 173.

Durch Anwendung der im Patentanspruch genannten Amine und Componenten gelangt man zu goldgelb bis grauviolett färbenden Azokörpern.

Pat. 60 500, (By.): [auxo. b. Amidosalicyl-, Amidosulfosalicyl-, Amido-m-kresolcarbonsäure-azo] b. 1. 3. 5. Dioxybenzoësäure $(OH)_2$. — 66 434, (By.): [auxo. b. p-Amidophenol-azo] b. Salicyl- und Kresotinsäuren. OH.

Pat. 71 442, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — V. z. D. beizenfärbender Nitrosoresorcinfarbstoffe, welche sich von Amidocarbonsäuren ableiten. — Vom 23. Oct. 1892 ab; ausgelegt den 29. Mai 1893; ertheilt den 20. Sept. 1893.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. beizenfärbenden Nitrosoresorcinfarbstoffen, die im Molecül mindestens je eine Nitroso- und eine Carboxylgruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus diazotirten aromatischen Amidocarbonsäuren und Resorcin erhältlichen Resorcinazofarbstoffe nitrosirt;

2. die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Benutzung von: o-, m- oder p-Amidobenzoësäure, Amidophtalsäure, o- oder p-Amidosalicylsäure, Amido-p-oxybenzoësäure Amidophenoläthercarbonsäuren, Amido-o-, m- oder p-kresotinsäure.

Durch die Untersuchungen von St. von Kostanecki (Ber. 21, 3109; Pat. 46 479) wurde bekannt, dass sich gewisse [A-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$-Farbstoffe nitrosiren lassen. Eine technische Bedeutung haben sie nicht erlangt, da sie nur im untergeordneten Maasse die ihnen zugeschriebene Eigenschaft, mit Metallbeizen beständige Lacke zu bilden, besitzen. Wendet man dagegen die Diazoverbindungen von Amidocarbonsäuren an, combinirt

mit Resorcin und nitrosirt, so erhält man Farbstoffe, welche jene Eigenschaft in hohem Grade besitzen. Die Nitrosirung wird gemäss folgendem Beispiele vorgenommen:

27,5 Theile der Combination: [auxo. b. p-Amidosalicyls. OH -azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ werden unter Zugabe von 4 Th. Natriumhydroxyd in der nöthigen Menge Wasser gelöst; die Lösung wird alsdann mit 7 Th. Natriumnitrit in 35 Th. Wasser versetzt, mit Eis auf 0^0 abgekühlt und mit 25 Th. Salzsäure 20 $^0/_0$ langsam und unter Rühren angesäuert. Nach 12stündigem Stehen filtrirt man ab und wäscht aus. Man erhält so den Farbstoff in Form einer rothbraunen Paste, die chromgebeizte Wolle rothbraun färbt. — Aus folgender Tabelle sind die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe ersichtlich:

Nitrosofarbstoffe aus Resorcin und diazotirter	1proc. Ausfärbung mit Chrombeize:	1proc. Ausfärbung mit Eisenbeize:
o-Amidobenzoësäure	gelbbraun	olive
m-Amidobenzoësäure	gelbbraun	olive
p-Amidobenzoësäure	braungelb	olive-gelbbraun
Amidophtalsäure	gelbbraun	gelbolive
o-Amidosalicylsäure	braunroth	olivebraun
p-Amidosalicylsäure	rothbraun	olivebraun
Amido-p-oxybenzoësäure	braunroth	olivebraun
Amidophenoläther-p-carbonsr.	braungelb	gelbolive
Amido-o-kresotinsäure	rothbraun	olivebraun
Amido-m-kresotinsäure	gelbbraun	olive
Amido-p-kresotinsäure	braunroth	olivebraun

Pat. 81 109, Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. V. z. D. v. beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol. 17. Juni 1893; 24. April 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von beizenfärbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass Pyrogallol in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen der p-Amidophenole vereinigt wird;

2. die Anwendung des Verfahrens von Anspruch 1. auf folgende p-Amidophenole: p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure, p-Amidophenolmonosulfosäure, α-p-Amidophenoldisulfosäure des Pat. 65 236.

Die nach Stilbins (Ber. 13, S. 44 und 574) oder nach dem Franz. Pat. 211 274 zu gewinnenden Azofarbstoffe, welche Pyrogallol: $C_6H_3 . (OH)_3 = OH:OH:OH = 1:2:3$ als Componenten enthalten, sind technisch werthlose Producte. Eine glatte Herstellungsweise wurde nur durch Pat. 66 975 bekannt, indem man Diazobenzoësäuren in mineralsaurer

Lösung auf Pyrogallol einwirken lässt; Combination in Gegenwart von freiem Alkali soll ungeeignet sein. — Im Gegensatz zu diesen Erfahrungen steht die Beobachtung, dass die Diazoverbindungen der p-Amidophenole und deren Sulfo- und Carbonsäuren mit Pyrogallol glatt in sodaalkalischer Lösung reagiren, während sie mineralsauer nicht kuppeln.

Die so hergestellten Farbstoffe erzeugen auf chromgebeizter Faser intensiv braune Töne, die sich durch Walkechtheit auszeichnen. Mit Thonerdebeizen erhält man weniger intensive, mit Eisenbeizen grauere Nüancen; sie eignen sich besonders zum Kattundruck. Charakteristisch ist, dass sich sämmtliche Farbstoffe an der Luft in Gegenwart von Alkali oxydiren und dabei missfarbig werden.

Pat. 81 376, (Geigy in Basel): [auxo. b. Amidophenole. OH -azo] b. Pyrogallol. $(OH)_3$; vergl. (act. b) b. OH. Farbstoffe; s. S. 104. —

Pat. 84 772, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. gelber beizenfärbender Azofarbstoffe aus Amidophenoläthern und Salicylsäure. Vom 15. März 1895; 24. Dec. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. gelber beizenfärbender Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindung von Amidophenoläthern auf Salicylsäure.

Während die chrombeizenfärbenden Azocombinationen nichtsubstituirter Amine mit Salicylsäure wegen zu geringer Färbeintensität praktische Verwerthung nicht erlangt haben, leiden die aus nitrirten Aminen entstehenden gelben Farbstoffe an dem Uebelstand der Schwerlöslichkeit. Trotzdem besitzen sie nicht geringe technische Bedeutung. Sie kommen der besseren Löslichkeit wegen in Pastenform in den Handel.

Ersetzt man die chromogene Nitrogruppe durch die auxochrome Oxyalkylgruppe, d. h. combinirt man Diazophenoläther mit Salicylsäure, so nimmt naturgemäss die Färbekraft der Combination etwa im gleichen Verhältniss zu, und was besonders wichtig ist: die Löslichkeit wird nicht unbeträchtlich besser, so dass sie ohne Weiteres die Verwendung zum Färben und Drucken in allen Fällen gestattet, und ausserdem bietet sie die Möglichkeit, die Producte in fester Form in den Handel zu bringen.

Beispiel: 42 kg m-Amido-p-kresoläther werden in die Diazoverbindung übergeführt und ihre Lösung in eine ätzalkalisch gehaltene Lösung von 50 kg Salicylsäure einfliessen gelassen. Die Combination vollzieht sich dabei ziemlich schnell. Man kocht auf, neutralisirt die freie Natronlauge am besten durch Salmiakzusatz und fügt so viel NaCl hinzu, bis der Farbstoff in Form schöner, gelber Krystallnädelchen auszufallen beginnt. Er erzeugt auf chromgebeizte Wolle ein reines, kräftiges und lebhaftes Gelb.

Ein Product von wesentlich grünstichigerer Nüance erhält man bei Verwendung von p-Amidophenoläther. Ersetzt man im angegebenen Beispiel den m-Amido-p-kresoläther durch die äquivalente Menge m-Amido-o-kresoläther: $O.R:CH_3:NH_2 = 1:2:5$, oder durch p-Amido-o-kresoläther $= 1:2:4$, so erhält man Farbstoffe von denselben Eigenschaften.

Ferner die versagten Patentanmeldungen: F. 6114; Friedl. III. 621, und G. 8266, Geigy & Co. in Basel; Friedl. III. 648.

II. Ordnung: (n) b. OH. Oxyazofarbstoffe (der Benzolreihe), (I. 33).

Trotzdem die Zahl der diazotirbaren Amidoderivate der Naphtalinreihe eine weit grössere ist als diejenige der Benzolreihe, sind bis jetzt doch nur wenige hierher gehörende Combinationen im Handel: Chromgelb u. s. w. und Crumpsall Yellow. Die Zahl der in Betracht kommenden Patente ist überhaupt eine so geringe, dass die Ordnung hier nicht weiter gegliedert zu werden braucht. Vergl. I. 33.

Anthracengelb BN, Beizengelb, Chromgelb, Walkgelb ist das Natriumsalz der von Nietzki erfundenen Combination: [n. 2. 6. Naphtylaminsulfosäure-azo] b. Salicylsäure. OH. Es ist ein gelbes, in Wasser lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus seiner wässrigen Lösung einen grauen, gallertigen, Natronlauge einen orangerothen Niederschlag aus. Es färbt chromgebeizte Wolle, Baumwolle und Seide gelb. Es wird in der Wollfärberei auf loser Wolle und Kammzug, ferner in der Garnfärberei für Webgarne zu Walkwaaren, dann aber auch für Strick-, Strumpf- und Teppichgarne verwandt; auf Seide zu waschechten Farben auf Strang und im Kattundruck als Chromdampffarbe für sich und als Misch- und Modefarben. In der Lackfabrikation dient es als echtes Gelb zum lithographischen Druck. — Sch.-Jul. III. 107; Handb. 751 u. 863; Die Theerfarbstoffe der „Farbwerke" Höchst; Nietzki III. 64.

Pat. 22 707, (Harmsen in Waldhoff bei Mannheim): [n. Naphtylamin-azo] b. Oxybenzoësäuren. OH. — 27 346: Louis Freund. — 43 740, (C.): [n. F-säure-azo] b. Phenole. OH. — 67 261, (By.): Zwischenkörper: Erzeugung von „Poly"azofarbstoffen auf der Faser. — 67 426, (M.): [inact. bez. act. n. 1. 4. Amidoacetnaphtalid- bez. 1. 4. Naphtylendiamin-azo] b. Salicyl- und o- und m-Kresotinsäure. OH. — 68 022, (M.): inact. p-Nitronaphtylamin-azo] b. Salicylsäure oder o- und m-Kresotinsäure. OH. — 84 893, (B.): Zwischenkörper zur Darstellung subst. Farbstoffe.

Pat. 87 483, H. Levinstein & Co. in Manchester. V. z. Herstellung

eines Azofarbstoffes aus β-Naphtylamindisulfosäure und Salicylsäure. Vom 7. Oct. 1894; 12. Juni 1896.

Patentanspruch: V. z. Herstellung eines leicht löslichen, chrombeizenziehenden licht- und walkechten Farbstoffes, bestehend in der Einwirkung von diazotirter β_1 - Naphtylamin - β_3 α_4 - disulfosäure (G) auf Salicylsäure.

Die natürlichen beizenziehenden Farbstoffe, wie Kreuzbeere, Gelbholz, sind bis jetzt noch nicht durch Theerfarbstoffe verdrängt worden. Als Concurrenten treten auf Alizaringelb G und G G: [inact. b. m-Nitranilin-azo] b. Salicylsäure. OH; sie sind indessen zu unlöslich und geben deshalb, namentlich in der Baumwolldruckerei zu manchen Missständen Anlass. Combinirt man die Diazoverbindung von 2. N'amin. 6. 8. disulfosäure mit Salicylsäure, so entsteht ein ungemein leicht löslicher Farbstoff, der auf Chrombeize ebenso walkecht und gegen Licht viel echter ist als die natürlichen Gelbfarbstoffe. Man kann von ihm mit Leichtigkeit eine 25proc. Lösung herstellen, und diese Eigenschaft macht ihn so besonders geeignet für die Baumwolldruckerei. Er fixirt sich vollkommen egal mit derselben Leichtigkeit wie Kreuzbeerenextrakt, durchdringt ebenso gut wie dieser die Gewebe und ist in Bezug auf Lichtechtheit den natürlichen Farbstoffen sogar überlegen, so dass er der erste wirkliche Concurrent dieser zu werden scheint.

Zur Herstellung von Crumpsall Yellow verfährt man wie folgt:

Die aus 303 Th. 2. N'amin. 6. 8. disulfosäure G wie üblich erhaltene Diazoverbindung trägt man in 166 Th. Salicylsäure, welche in 84 Th. NaOH und 1660 Th. Wasser gelöst wird, unter gutem Rühren ein. Nach 24 Stunden ist die Combination beendet. Zur Beschleunigung kann man das Gemisch auf 40 bis 50° C. erwärmen. Der Farbstoff wird durch Aussalzen abgeschieden.

[n. 2. N'amin. 6. 8. disulfos.-azo] b. Salicylsäure. OH ist ein gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. In conc. H_2SO_4 ist es löslich mit orangerother Farbe, die beim Verdünnen citronengelb wird. Es färbt Wolle in saurer Flotte reingelb; mit Chrombeize auf Wolle gefärbt oder auf Baumwolle gedruckt liefert es eine etwas trübere grünstichigere Nüance. — Sch.-Jul. 108; Engl. Pat. 12145/1895; Nietzki III. 64.

Ferner die versagte Patentanmeldung: F. 2080, Friedl. I. 547, und die zurückgezogene: D. 4787 (Dahl & Co.): [n. 2. Naphtylaminmonosulfosäuren der Pat. 20760, 22547, 29084 und 43740 -azo] b. Salicyl-, o- und m-Kresotinsäure. OH. —

II. Familie: b . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (d. Benzolreihe) (I. 32. 33).

Zur Familie der b . NH_2 . Amidoazoverbindungen gehört eine grosse Reihe von Farbstoffen und Combinationen, die in bedeutenden Mengen in den Färbereien und in der Fabrikation zur Darstellung von complizirten Farbstoffen verwandt werden. Nur eine kleine Anzahl, wie Wollviolett, Jaune metanile bromé, Brillantgelb, Baumwollorange wurden oder sind noch jetzt durch Patente geschützt, die grössere Zahl der Combinationen ist schon vor dem Inkrafttreten des Patentgesetzes bekannt gewesen. Zu diesen gehören namentlich: Anilingelb und Echtgelb, Chrysoïdine mit m-Toluylendiamin als Componenten, Metanilgelb, Helianthin, Orange IV u. s. w.

Handelt es sich um die Combination von Diazoverbindungen mit gewöhnlichen Aminen, so entstehen in alkalischer oder essigsaurer Lösung meistens zunächst die unbeständigen Diazoamidoverbindungen als Zwischenkörper, aus denen sich dann durch Umlagerung in organisch-basischen Lösungsmitteln, in Gegenwart von Salzen der zugehörigen organischen Basen und bei einer Temperatur von etwa 40° C., die Amidoazoverbindungen bilden: z. B. Anilingelb. Secundäre und tertiäre Basen lassen sich dagegen mit Diazoverbindungen in essig- oder schwach mineralsaurer Lösung leicht, ohne dass Zwischenproducte entständen, zu wirklichen Azoverbindungen zusammenlegen: Helianthin, Metanilgelb u. s. w.

I. Gattung: (b) b . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 34).

Die Zahl der in dieser Gattung zu verwendenden Componenten ist gegenüber der entsprechenden primären eine weit ansehnlichere. Während dort eigentlich nur das m-Phenylendiamin ernstlich in Betracht gezogen werden kann, spielen hier Anilin, o- und p-Toluidin, m- und p-Xylidin, Mono- und Dialkylaniline, Diphenylamin und m-Toluylendiamin die Hauptrolle, ganz abgesehen von der grossen Zahl ihrer combinationsfähigen Substitutionsproducte.

I. Art: (b) b . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 34).

Vergl. die allgemeinen Bemerkungen zur II. Familie (I. 22. 23 und 33. 34. c. II): (b) n . NH_2 . OH . pr . Farbstoffe. S. 94.

1 . ind . Fbst. (I. 34): Chrysoïdin R (Geigy), Cerotinorange C extra, Goldorange für Baumwolle ist das salzsaure Salz der Combination: [b . Anilin-azo] b . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$. — Sch.-Jul. III. 17. Ihm sehr ähnlich ist das

Chrysoïdin R von Durand & Huguenin: [b . o-Toluidin-azo] b . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$. Es ist ein krystallinisches violettes Pulver,

welches tanningebeizte Baumwolle braungelb anfärbt. — Sch.-Jul. III. 41, Handb. 661.

Atlasroth, 1889 von Green erfunden, ist das Natriumsalz der Verbindung: [b. Primulin-azo] b. m-Toluylendiamin $(NH_2)_2$, das übrigens meist direct auf der Faser nach bekannter Methode erzeugt wird. Es ist ein dunkelrothes, in Wasser lösliches Pulver; Salzsäure fällt aus seiner wässrigen Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade von A. terracottaroth gefärbt. Die Färbung lässt sich diazotiren (!!) und giebt mit m-Toluylendiamin combinirt ein tiefes Braun. — Sch.-Jul. III. 112; Engl. Pat. 10 448/1890.

1. ind. Fbst.: Pat. 21 903, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen: V. z. D. gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols). Vom 25. März 1882 (erloschen im Mai 1883).

Patentanspruch: V. z. D. der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin, Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten sowie Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure auf Phenylamidoazobenzol oder Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure.

Während die Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren röthlichgelb bis orange färben, geben die Polysulfosäuren sehr reine gelbe Töne. Die Muttersubstanz dieser Körper ist das Phenylamidoazobenzol[1]). Zu seiner Darstellung dient das nachstehende Verfahren: 17 kg Diphenylamin werden in 100 l Alkohol gelöst. Diese Lösung wird auf 0° C. abgekühlt und sodann circa 50 l einer Diazolösung, entsprechend 14 kg Diazobenzolchlorid, hinzugegossen, indem man für gute Aussenkühlung Sorge trägt. Die Combination geht langsam vor sich; man kann sie durch Natriumacetatzusatz beschleunigen. Der reine Körper krystallisirt in goldgelben schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 82° C. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn, zerfliesslich in Benzol. Heiss gesättigte Lösungen scheiden den Körper zunächst als rothes Oel aus. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Säuren violett und scheiden nach einiger Zeit die Salze in grauen Krystallen ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Indigoblau in Rothviolett übergeht.

Reagirt man auf Diphenylamin anstatt mit Diazobenzol mit p-sulfanilsäure, so entsteht in schwach salzsaurer Lösung die Combination: [b. p-Sulfanilsäure-azo] b. Diphenylamin $NH \cdot C_6H_5$. ind.: deren Natron- oder Kalisalz als

1) Ber. 12, 259: Otto N. Witt.

Tropäolin: OO (C.) im Handel ist. Für denselben Körper finden sich auch noch folgende Handelsnamen: Orange IV: (B.), (B. K.), (D.), (K.), (D. H.), (F.), (Fi.), (G.), (L. P.), (M.), (M. Ly.), (P.), (S. B.), (t. M.), (R. D.), (R. F.), (W.); Orange Nr. 4: (P.); Orange N.: (B.), (J.); Orange G. S.: (O.); Neugelb: (By.); Säuregelb D.: (A.); Fast Yellow: (Br. S.); Diphenylaminorange, Diphenylorange, Jaune d'aniline. (Sch.-Jul. III. 79; Lehne Nr. 53; Handb. S. 714; Nietzki II. 39; Lefèvre 167; 410; 448 und 449; Friedl. I. 442).

Die freie Säure bildet stahlglänzende, graue feine Nadeln, welche in Wasser nur wenig mit blassrother Farbe, etwas mehr in Alkohol und Eisessig löslich sind. Das Kalisalz ist dichroïtisch hell- und dunkelgoldgelb und bildet oft mehrere Centimeter lange flache Nadeln, die sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser lösen. Geringe Mengen Mineralsäuren machen unter Violettfärbung die Säure frei. Darauf beruht die Anwendung dieses Körpers als Indicator für Alkalimetrie [1]).

Tritt an Stelle der p-Sulfanilsäure die Diazoverbindung der m-Sulfanilsäure in Combination mit Diphenylamin, so entsteht das von Hepp zuerst im Jahre 1880 dargestellte Metanilgelb: [b. m-Amidobenzolsulfosäure-azo] b. Diphenylamin. NH. C_6H_5. ind., dem im Handel auch noch die folgenden Namen zukommen: Jaune métanile: (A.), (B.), (B. K.), (By.), (D.), (D. H.), (G.), (K.), (O.), (t. M.), (Fi.), (S. B.); Orange MN: (J.); Tropäolin G: (C.); Victoriagelb (O. doppelt concentr.): (M.); Jaune G. (Metanil extra): (M. Ly.). (Sch.-Jul. III. 74.) Metanilgelb ist ein braungelbes Pulver, das in Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird sie fuchsinroth unter Abscheidung eines Niederschlages, NaOH verändert sie nicht. Es löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen fuchsinroth wird. M. färbt Wolle im sauren Bade ziemlich lichtecht orangegelb, egalisirt gut und schmutzt nicht ab; es ist weniger geeignet für Seide, weil es nicht hinreichend säureecht ist, wird dagegen in der Papierfärberei viel verwendet. (Lehne Nr. 55; Handb. S. 715; Lefèvre 165; 409; 446; 447; Nietzki II. 39.)

Wird Metanilgelb bromirt, so entsteht das Jaune métanile bromé: (P.) patentirt durch Pat. 26 642 (siehe dieses).

Zur Darstellung der oben genannten Disulfosäuren geht man entweder von dem Phenylamidoazobenzol oder von dessen Monosulfosäure aus.

1. 20 kg Phenylamidoazobenzol werden allmählich in 100 kg Oleum (20proc. SO_3) eingetragen und 3 bis 4 Stunden auf 60 bis 70° C. erwärmt,

---

1) W. v. Müller, Ber. 11, 460, 1944; 14: 115.

oder mit 60 kg Schwefelsäurechlorhydrin 2 bis 3 Stunden auf 80 bis 85° C., oder mit 80 kg Schwefelsäuremonohydrat unter allmählichem Zusatz von Natrium- oder Kaliumpyrosulfat auf 60 bis 70° C. erhitzt, die entstandenen Sulfosäuren durch Kalken von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und in die Natronsalze übergeführt.

2. Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren werden mit 80 kg Oleum (20proc. SO_3) oder 45 kg Chlorhydrin 2 bis 4 Stunden auf 80° C. oder mit 80 kg Schwefelsäuremonohydrat und 20 kg Pyrosulfat auf 60 bis 70° C. erhitzt; im Uebrigen verfährt man wie unter 1.

Dieses Product ist das bekannte Brillantgelb S: (B.); Brillantgelb: (t. M.); Gelb WR: (J.); Curcumin: (G.) des Handels. Orangegelbes Pulver, das in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt giebt rothviolett, wenig Natronlauge ruft keine Veränderung hervor, viel NaOH macht violettroth. In Schwefelsäure ist B. mit blaurother Farbe löslich, beim Verdünnen kaum verändert. Es färbt Wolle und Seide gelb, gehört jedoch nicht zu den gut egalisirenden Farbstoffen. (Lehne Nr. 54; Handb. S. 714; Sch.-Jul. III. Nr. 82.)

Jaune Solide N: (P.); Echtgelb: (t. M.) ist das Natriumsalz der Combination: [b. p-Toluidin-o-slfs.-azo] b. Diphenylamin NH. C_6H_5. ind. — Es wurde von Roussin im Jahre 1878 erfunden. Es ist ein gelbrothes Pulver, in Wasser mit gelber Farbe löslich. Durch Salzsäurezusatz entsteht ein stahlblauer Niederschlag. Concentr. Schwefelsäure löst die Combination mit blaugrüner Farbe, beim Verdünnen stahlblaue Fällung. Wolle wird im sauren Bade orange gefärbt. (Lehne Nr. 57; Handb. S. 715; Sch.-Jul. III. Nr. 90.)

Luteolin: Schultz, Chem. II. 2, 202.

Nitrirt man Orange IV: [b. p-Sulfanilsäure-azo] b. Diphenylamin NH. C_6H_5. ind., so entsteht bei mässiger Einwirkung von Salpetersäure ein Gemenge von nitrirtem Orange IV mit Diphenylamin, welches die Handelsnamen: Curcumeïn: (B. K.), (A.); Neugelb: (t. M.); Citronin: (D. H.), (Fi.), (J.), (O.), (P.), (S. B.) und Jasmin: (G.) trägt. Es wurde fast gleichzeitig von Knecht und ter Meer dargestellt. Es ist ein ockergelbes Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in der Hitze leicht mit gelber Farbe löslich ist. Die Lösung wird durch Salzsäurezusatz fuchsinroth, durch NaOH gelbbraun. Concentr. Schwefelsäure giebt eine rothviolette Lösung, die beim Verdünnen olivbraun wird. Neugelb färbt Wolle im sauren Bade gelb. (Lehne Nr. 77; Handb. S. 714; Sch.-Jul. III. Nr. 80; Schultz, Chem. II. 2, 201.)

Bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure auf Orange IV bildet sich

ein höher nitrirtes Gemenge von Orange IV mit Nitrodiphenylaminen, welches in den Handel kommt als: Azogelb: (B. K.), (J.), (K.), (M.); Azogelb M: (D. H.); Azoflavin: (B.), (D.), (t. M.); Azosäuregelb: (A.); Indischgelb: (By.); Indischgelb G: (C.); Jaune brillant: (L. P.); Jaune indien G: (M. Lg.); Helianthin: (G.); Citronin: (S. B.), (Fi.). Es ist ein ockergelbes Pulver, in kaltem Wasser wenig, in der Siedehitze leichter mit citronengelber Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässrige Lösung bräunlich, Natronlauge gelbbraun. Concentr. Schwefelsäure löst A. fuchsinroth, beim Verdünnen gelbroth, dann gelbbrauner Niederschlag. Seide und Wolle wird im sauren Bade säureecht gelb gefärbt. (Lehne Nr. 78; Handb. S. 714; Sch.-Jul. III. 81; Schultz, Chem. II. 2, 202.)

Pat. 26 642, (Société anonyme): [b. p-Sulfanilsäure-azo] b. Diphenylamin NH. C_6H_5. ind. bromirt: Neuerung in der Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf Azofarbstoffe. — Jaune métanile bromé wird aus Metanilgelb durch Einwirkung von nascirendem Brom gewonnen. Es ist ein gelbes, in Wasser lösliches Pulver, welches zum Färben von Wolle, ungebeizter Baumwolle und Papier angewandt wird. — Sch.-Jul. III. 75; Friedl. I. 546; Schultz, Chem. II. 2, 88, 222; Lefèvre 165; Engl. Pat. 5696/1882; Franz. Pat. 140 114.

Pat. 29 067, (M.): Darstellung wasserlöslicher Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten. S. 50. —

Pat. 29 991, Kl. 22, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St.-Denis in Paris. — V. z. H. von Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser echtgelb färben, so dass dieselbe (!) einem Seifenbade von 60° C. widerstehen kann. Vom 25. März 1884.

Patentanspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch die Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoësäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin, welche Farbstoffe auf vegetabilischer Faser gelbe Farben erzeugen, die einem Seifenbade bis zu 60° C. widerstehen können.

Im Handel ist: Jaune resistant au savon, Orangé M. G. Gelbseifenecht: (P.), das Natronsalz der Combination: [b. m-Amidobenzoësäure-azo] b. Diphenylamin. NH. C_6H_5. ind.

Darstellung: Man löst 5 kg m-amidobenzoësaures Natron in 200 l Wasser und fügt ca. 6,6 kg Natriumnitritlösung von 33 % hinzu. Dann säuert man die Mischung langsam mit 9,4 kg Schwefelsäure 53° B., verdünnt mit Wasser, an, wobei die Temperatur 20° C. nicht übersteigen soll. Die Diazolösung darf kein überschüssiges Nitrit enthalten. Man nimmt deshalb vortheilhaft nicht gleich von vornherein die ganze vorgeschriebene Menge, sondern nur den grössten Theil und fügt nach Bedarf zur sauren

Lösung den Rest unter steter Controlle mit Jodstärkepapier hinzu. Diese Diazoflüssigkeit lässt man einlaufen in eine salzsaure Lösung von 5,3 kg Diphenylamin, 5,3 kg Salzsäure und 170 l Wasser. Die Combination geht langsam, sie ist erst nach 5—8 Tagen vollendet; man controllirt, indem man aufkocht, wobei Stickstoffentwicklung nicht mehr bemerkbar sein soll. Dann wird die Farbsäure in das Farbsalz verwandelt.

Um Baumwolle mit J. zu färben, löst man es durch Kochen in Tragantschleim oder Stärkekleister, lässt erkalten und fügt Essigsäure im Ueberschuss hinzu. Als Beizmittel verwendet man essigsaures Chromoxyd oder Aluminiumsalz, druckt und dämpft. Die Färbungen sind sehr echt.

Wolle wird aus kochendem Bade unter Zusatz von Kernseife gefärbt. Die Färbungen sind sehr waschecht und gut witterungsbeständig.

Der Farbstoff kommt als braune, schwer lösliche Paste in den Handel. Mineralsäuren machen die Lösung rothviolett, durch Natronlauge wird sie nicht verändert. — Sch.-Jul. III. 115; Lehne Nr. 73; Schultz, Chem. II. 2. 202; Lefèvre 151; Amerik. Pat. 297 852; Engl. Pat. 4621/83; Franz. Pat. 157 755; Friedl. I. 540.

Pat. 53 935, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co in Elberfeld. V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden gelben Azofarbstoffen aus den geschwefelten Condensationsproducten des p-Toluidins. Vom 28. April 1888; ausgelegt den 27. Febr. 1890; ertheilt den 10. Sept. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. gelber, direct färbender Azofarbstoffe aus den geschwefelten Derivaten des Thio-p-toluidins, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis und deren Sulfosäuren auf die Sulfosäuren des Thio-p-toluidins vom Schmelzpunkt 191° und der Primulinbasis, des sogenannten Primulins, einwirken lässt.

Die durch Combination von diazotirter Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure mit Dehydrothioparatoluidinsulfosäure entstehenden Producte sind keine Azoverbindungen, sondern Diazoamidokörper, und als solche gegen Alkalien beständig, sie zersetzen sich aber durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur und lassen sich also auch nicht weiter in Diazoverbindungen überführen.

Thiazolgelb: (By.); Claytongelb: (Cl. Co.); Turmerine: (Br. S.) ist das Natriumsalz der Verbindung: [b. Dehydrothio-p-toluidin. n=n] NH Dehydrothio-p-toluidinslfs. Man diazotirt nach bekannter Methode, unter Zuhülfenahme von Jodstärkepapier, 10 kg Dehydrothioparatoluidinsulfosäure genauestens und lässt die erhaltene Diazoverbindung in die Lösung einer gleichen Menge von Dehydrothio-p-toluidinslfs., welche

mit genügend Natriumacetat versetzt ist, um alle Salzsäure abzustumpfen, einlaufen. Nach mehrtägigem Rühren erwärmt man langsam auf 30 bis 40° und erhält die Flüssigkeit so lange bei dieser Temperatur, bis sich eine mit überschüssiger Sodalösung versetzte Probe glatt und klar beim Kochen auflöst. Die ausgesalzene Probe muss auf ungebeizte Baumwolle mit reinem Grüngelb ziehen. Ist das der Fall, so wird das Ganze in gleicher Weise behandelt.

Das Thiazolgelb wurde unabhängig 1887 von Green & Evershed, 1888 von Pfitzinger und 1889 von Brunner und Hall erfunden. Es kommt als gelbes, in Wasser und Alkohol gelb lösliches Pulver in den Handel. Salzsäure oder Natronlauge fällen aus der wässrigen Lösung rothgelbe Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst es braungelb. Es wird angewandt zum Färben von Baumwolle und Halbseide unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und Kernseife. Eine in dieser Weise gewonnene Färbung kann, ohne Zuhülfenahme von Beizmitteln, mit basischen Theerfarbstoffen überfärbt werden. Es sollen sehr feurig gelbgrüne Farbtöne bei Anwendung von Brillant- oder Smaragdgrün erhalten werden. Die Lichtbeständigkeit der Thiazolgelbfärbungen lässt zu wünschen übrig. — Sch.-Jul. III. 9; Lehne Nr. 74; Handbuch 613; Hummel-Kn. 316; Nietzki II. 258; Lefèvre 552, 562; Friedl. II. 297; Amerik. Pat. 428 629; Engl. Pat. 14 207/1889; 18 354/1889; Franz. Pat. 198 786; Friedl. II. 297.

Aehnlich wie Thiazolgelb werden dargestellt die Combinationen:

Diazoverbindung von:	combinirt mit:	färbt Baumwolle:
Dehydrothioparatoluidin	Dehydrothioparatoluidinslfs.	grüngelb
Dehydrothioparatoluidin	Primulin	röthlichgelb
Primulinbase	Dehydrothiotoluidinslfs.	grüngelb
Primulinbase	Primulin	gelb
Primulin	Dehydrothiotoluidinslfs.	gelb
Primulin	Primulin	gelb.

Pat. 73 369, Kl. 22, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. v. Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindislfs. Vom 9. Juli 1893 ab; ausgelegt d. 9. Oct. 1893; ertheilt 3. Jan. 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus m-Phenylendiamindislfs., darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. einer Diazoverbindung combinirt.

2. Die Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, welche darin bestehen, dass man 1 Mol. der m-Phenylendiamindislfs.

mit 1 Mol. der Diazoverbindung des Anilins, o-Toluidins, p-Toluidins, m-Xylidins oder des Primulins combinirt.

Die von der B. A. S. F. zur Darstellung von

Baumwollorange G: (B.) verwerthete neue m-Phenylendiamindislfs wird erhalten, wenn man 1 kg salzsaures m-Phenylendiamin in 5 kg Oleum 40 % unter guter Kühlung einträgt, dann einige Stunden auf 100° C. erhitzt, nun die Temperatur auf 120° erhöht und dabei 6—10 Stunden bez. so lange erhält, bis eine herausgenommene Probe, in alkalischer Lösung mit der Diazoverbindung von Primulin combinirt, ungebeizte Baumwolle rein orangegelb färbt. Dann trägt man die Schmelze in Eiswasser ein, kalkt und stellt aus der neutralen Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron die Natronsalzlösung der m-Phenylendiamindisulfosäure dar. Man verwendet sie direct zur Farbstoffdarstellung. Baumwollorange G ist das Natriumsalz der Combination:

[b. Primulin-azo] b. m-Phenylendiamindislfs. (B. A. S. F.) $(NH_2)_2$. ind. Es wurde 1893 von C. L. Müller erfunden. Es ist ein braunes Pulver, aus dessen orangegelber Lösung Salzsäure einen röthlichen Niederschlag erzeugt, während Natronlauge keine Veränderung hervorruft. In Schwefelsäure löst es sich braunorange, Wasserzusatz fällt röthlich gelbe Flocken aus. B. wird zum Färben von ungebeizter Baumwolle benutzt. — Sch.-Jul. III. 111; Friedl. III. 746; Amerik. Pat. 524 262; Engl. Pat. 14 678/1893; Franz. Pat. 231 694.

Pat. 79 425, (B.): Zwk. z. Darst. subst. Fbst. S. 45. — 80 973, (B.) erwähnt: [b. Primulin-azo] b. Nitro-m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$. ind. — 82 626, (By.) — 87 976.

1. db. Fbst. (I. 34):

Amidoazobenzol; Salzsaures Salz: Spritgelb G, Anilingelb, wurde 1861 von Mène, 1862 von Griess erfunden: [b. Anilin-azo] b. Anilin. NH_2. db. Es wird fabrikatorisch am besten nach der Städel-Bauerschen Vorschrift (Ber. 19. 1954) dargestellt: 1 Mol. salzsaures Anilin wird in 5—6 Mol. Anilin gelöst und hierauf die Lösung unter Eiskühlung von aussen und tüchtigem Rühren langsam mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, wobei die Temperatur nicht über 25° C. steigen soll. Man erhält dann das Ganze mehrere Stunden auf 40° C., überlässt es noch weitere 12 Stunden sich selbst und versetzt hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen

Amidoazobenzolchlorhydrats in stahlblauen Schuppen oder Nadeln ab. Man wäscht es mit verdünnter Salzsäure und zerlegt es mit Natronlauge. Das freie Amidoazobenzol wird erst aus Benzin, dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Orangegelbe, blauschimmernde, rhombische Nadeln vom Schmelzpunkt 127,4. Es siedet unzersetzt oberhalb 360°. Es lässt sich leicht diazotiren. Die schwach sauren Lösungen der Base färben Wolle und Seide intensiv gelb, indessen sind die Färbungen wenig echt, da das von der Faser aufgenommene Amidoazobenzol sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter (Dämpfen, Bügeln) schnell verflüchtigt. Es dient zur Darstellung seiner Sulfosäuren (Echtgelb) und zur Fabrikation secundärer Disazofarbstoffe und Induline.

Auf ganz ähnliche Weise gewinnt und verwerthet man Amidoazotoluol, Spritgelb R.: [b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin . NH_2 . db.

Lässt man rauchende Schwefelsäure auf Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol einwirken, so erhält man je nach Temperatur und Concentration der Säuren, Mono- und Disulfosäuren der Amidoazobasen gemäss dem Verfahren nachstehenden Patentes:

Pat. 4186, Kl. 22, Fr. Graessler in Cannstadt. V. z. D. der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen. Vom 12. März 1878.

Patentanspruch: V. z. D. und Anwendung der Amidoazobenzol- und Amidoazotoluolsulfosäuren.

Die Sulfurirung geschieht durch Einwirkenlassen von 3—5 Theilen rauchender Schwefelsäure (20—40 % SO_3) auf 1 Theil Amidoazobenzolsalz bei gewöhnlicher Temperatur oder mässiger 90—100° C. nicht überschreitender Erwärmung, Auswaschen oder Neutralisiren der überschüssigen Schwefelsäure, Lösen in Alkali und Abdampfen.

Bereits vor Einreichung dieses Patentes wurden Amidoazobenzolsulfosäuren technisch dargestellt, die Gewinnungsmethode indessen als „Fabrikgeheimniss" behandelt.

Nach dem angegebenen Verfahren entsteht meistens ein Gemenge von Mono- und Disulfosäuren, welches man durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Kalksalze trennen kann. Man mischt die in Wasser gegossene Schmelze mit soviel Kalkmilch, bis eben ganz schwach alkalische Reaction eingetreten ist, dann wird filtrirt; im Filtrate befindet sich das amidoazobenzoldisulfosaure Kalksalz, im Rückstande das monosulfosaure. Man neutralisirt die Lösung vorsichtig mit Schwefelsäure, dampft ein, setzt das Kalksalz mit kohlensaurem Natron um, filtrirt vom Gyps und Calciumcarbonat ab und dampft zur Trockne.

Griess[1]) gewinnt die Disulfosäure dadurch, dass er die Monosulfosäure mit der vierfachen Menge Oleum etwa so lange auf 100° C. erhitzt, bis eine Probe in Wasser sich klar löst. Giesst man nun die Schmelze in die dreifache Menge Wasser und vermischt mit viel starker, rauchender Salzsäure, so wird die gebildete Amidoazobenzoldisulfosäure so gut wie vollständig ausgeschieden. Man filtrirt, wäscht den Filterrückstand mit verdünnter Salzsäure aus, nimmt mit möglichst wenig Wasser auf und scheidet sie nochmals mit Salzsäure ab. Man erhält sie so vollkommen rein.

Die Amidoazobenzoldisulfosäure krystallisirt in stark glänzenden violetten Nadeln, welche sich sehr leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen. Sie verwittern beim Liegen an der Luft nach und nach zu einem braunrothen Pulver. Die Disulfosäure ist löslich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden. Wolle und Seide werden von ihr im sauren Bade gelb gefärbt.

Ein Gemenge von amidoazobenzoldisulfosaurem Natrium mit etwas amidobenzolmonosulfosaurem Natrium kommt unter den folgenden Namen in den Handel: Echtgelb (Jaune solide): (B.), (By.), (L. P.), (M. L.), (S. B.); Echtgelb G: (D. H.), (K.), (K. B.); Echtgelb grünlich: (D.); Echtgelb S: (C.); Säuregelb (Jaune acide): (A.), (F.), (P.), (P. S.), (R. F.); Neugelb L: (K.). (Schultz-Jul. III. 77; Eger, Ber. 22, 847; Sch., Chem. II. 2, 194; Handb. 714; Friedl. I. 440; Nietzki II. 38; Lefèvre 167; 448.)

Weit weniger Bedeutung als Farbstoff hat die Monosulfosäure des Amidoazobenzols. Sie entsteht in geringer Menge durch Einwirkung der Diazosulfanilsäure auf Anilin neben Sulfanilsäure und Diazobenzol (Griess, Ber. 15, 2184 und Pat. 7094 von Fr. Graessler). Ihr muss demnach die rationelle Formel [b. Sulfanilsäure-azo] b. Anilin NH_2. db. zukommen. Sie ist identisch mit der durch directe Sulfurirung des Amidoazobenzols zu erhaltende Säure. Ihr Ammoniumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden gelben Blättchen. Die freie Säure scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung auf Salzsäurezusatz in mikroskopisch feinen Nädelchen aus, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform nahezu unlöslich sind. Sie schmeckt zunächst fast nicht, dann bitter und endlich süss. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Das Kalksalz ist, wie schon oben angegeben wurde, schwerlöslich; aus ihm stellt man das reine monosulfosaure Amidoazobenzol dar. — Friedl. I. 440.

---

1) Ber. 15, 2187.

Auf die Darstellung von Sulfosäuren des Amidoazobenzols bezieht sich fernerhin noch:

Pat. 9384, Kl. 22, Friedr. Graessler in Cannstadt: V. z. D. der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen. Zusatz zu Nr. 4186. Vom 28. Sept. 1879.

Patentanspruch: Die Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäuren und deren Homologen vermittelst Schwefelsäureanhydrid für sich oder in einer für den Sulfosäureprocess geeigneten Verbindung oder Mischung mit anderen Körpern.

Krügener beschreibt in Pat. 16 482 eine Reihe von Amidoazocombinationen, die er als „gemischte“ bezeichnet, insofern, als die beiden sie zusammensetzenden Glieder ungleich sind. Die Verbindung: [b. Anilin-azo] b. Xylidin . NH_2 . db. wird z. B. dargestellt, indem man Anilin durch Titration mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung genau in seine Diazoverbindung verwandelt. Die Lösung dieses Chlorids wird unter kräftigem Rühren mit der berechneten Menge Xylidin zusammengebracht, es bildet sich dabei das Diazobenzolamidooxylol: [b. Anilin- n = n] NH. Xylidin, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung [b. Anilin-azo] b. Xylidin . NH_2 . db. umgewandelt wird.

Die Darstellung der Sulfosäuren solcher Körper geschieht analog derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols, wobei man, wenn die Monosulfosäure hergestellt werden soll, soviel rauchende Schwefelsäure (14 °/₀ SO_3) nimmt, dass der Anhydridgehalt derselben der äquivalenten Menge Amidoazoverbindung entspricht. Zur Darstellung der Disulfosäure gelangt die doppelte Menge Oleum zur Anwendung. Nachdem man mit Wasser verdünnt hat, neutralisirt man mit Aetznatron und fällt das Natronsalz mit Kochsalz, oder man kalkt und setzt das Kalksalz mit Soda um.

Auf ganz analoge Weise werden die Basen und die Sulfosäuren der folgenden diazotirbaren Körper gewonnen.

[b. Anilin-azo] b. Toluidin . NH_2 . db.
[b. Anilin-azo] b. Xylidin . NH_2 . db.
[b. Toluidin-azo] b. Anilin . NH_2 . db.
[b. Toluidin-azo] b. Xylidin . NH_2 . db.
[b. Xylidin-azo] b. Anilin . NH_2 . db.
[b. Xylidin-azo] b. Toluidin . NH_2 . db.

und die in andere Gruppen gehörenden Combinationen:

[b. Anilin-azo] n. 1. Naphtylamin . NH_2 . db.
[b. Toluidin-azo] n. 1. Naphtylamin . NH_2 . db.
[b. Xylidin-azo] n. 1. Naphtylamin . NH_2 . db.

[n . 1 . Naphtylamin-azo] b . Anilin . NH_2 . db.

[n . 1 . Naphtylamin-azo] b . Toluidin . NH_2 . db.

[n . 1 . Naphtylamin-azo] b . Xylidin . NH_2 . db.

Pat. 67 991, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. v. Monoazofarbstoffen aus Amidosulfo- bezw. Amidocarbonsäuren und p-Xylidin. Vom 30. Jan. 1892 ab; ausgelegt den 24. Nov. 1892; ertheilt den 1. März 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Amidoazofarbstoffen, welche Wolle sowohl in saurem Bade als auch unter Anwendung von Chrombeizen färben, darin bestehend, dass man Diazobenzol-p-sulfosäure, Diazobenzol-m-sulfosäure und m-Diazobenzoësäure auf p-Xylidin bezw. dessen Salze einwirken lässt.

Das Wesentliche der vorstehenden Erfindung ist, dass sich p-Xylidin glatt mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zusammenlegen lässt, die an sich zwar ohne Bedeutung sein dürften, indessen als Zwischenproducte für die Darstellung von secundären Disazofarbstoffen Beachtung verdienen, da sie sich leicht in kuppelungsfähige Diazoazoverbindungen umwandeln lassen. Man combinirt entweder in salzsaurer Lösung, oder beschleunigt das Zusammengehen durch Natriumacetatzusatz.

Die im Patentanspruch genannten Combinationen färben gechromte Wolle in orangegelben Tönen an.

Pat. 73 369, (B.) (?) vergl. 1. ind. Fbst. S. 118. — 74 198, (By.): Zwischenkörper [b . Amidobenzoësäure-azo] b . p-Xylidin . NH_2 . db. — 79 425, (B.): Zwischenkörper. S. 45. — 82 626, (B.). — 87 976, (B.).

II. Art: [inact. b] b . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 34). — Für sich zunächst ohne Bedeutung.

2. ind . Fbst. (I. 34): Pat. 6715, Poirrier & Roussin: [inact. b . p-Nitranilin-azo] b . Diphenylamin . NH . C_6H_5 . ind. S. 159. — 29 067, (M.): Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen. S. 50.

Pat. 86 071, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. rothvioletter Azofarbstoffe. 25. März 1894; 11. März 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. rothvioletter, gut egalisirender, alkali- und lichtechter Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren kuppelt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin mit Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt.

Die im Pat. 44 171 beschriebenen Combinationen von m-Dinitranilin und 2 . N'aminsulfosäuren sind niemals in den Handel gekommen und so ist denn auch nach $3^1/_2$jährigem Bestehen das Patent am 8. April 1891 erloschen.

Es hat sich nun aber gezeigt, dass die Diazoverbindung des m-Dinitranilins sich mit den dialkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren zu Farbstoffen vereinigen lässt, welche denen des Pat. 44 171 durch ihre reinere rothviolette Nüance überlegen sind und sich von ihnen typisch dadurch unterscheiden, dass sie bei viel besserer Löslichkeit ein Egalisirungs- und Durchfärbevermögen zeigen, wie es nur den besten Farbstoffen dieser Art, wie Echtgelb, Azocarmin etc. eigen ist und wie es speciell bei Vertretern der Azofarbstoffe nur ganz vereinzelt angetroffen wird. Ueberdies sind sie bei tadelloser Alkaliechtheit in Bezug auf Lichtechtheit anderen bisher bekannten und in Frage kommenden Farbstoffen, wie Säureviolett und -blau, weit überlegen.

Da es zur Darstellung des Diazodinitrobenzols einer ganz besonderen Methode bedarf — sie lässt sich nämlich nicht in wässriger saurer Lösung mittelst Natriumnitrit herstellen [1]) — so verfährt man am besten folgendermaassen:

18,3 kg m-Dinitranilin wird unter tüchtigem Rühren eingetragen in eine Lösung der berechneten Menge Nitrosylsulfat in concentrirter Schwefelsäure, wobei sich langsam die Diazoverbindung bildet. Dann giesst man auf Eis und lässt nun die stark saure Flüssigkeit in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 28 kg diäthyl-m-amidobenzolsulfosaurem Natrium einfliessen. Der neue Farbstoff scheidet sich in grünglänzenden Nädelchen ab; er wird gepresst und getrocknet. Er löst sich leicht mit violetter Farbe in Wasser; auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung schlägt die Farbe nach Roth um, Natronlauge erzeugt violette Fällung; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit bläulichrother Farbe.

Er kommt in den Handel unter dem Namen: Wollviolett S. — Sch.-Jul. III. 36; Amer. Pat. 525 656 (P. Julius); Engl. Pat. 6197/1894; Franz. Pat. 239 096.

Pat. 87 617, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. rothvioletter Azofarbstoffe. Erster Zusatz zum Pat. 86 071 vom 25. März 1894; 22. Mai 1894; 20. Juni 1896.

Patentanspruch: Diejenige Ausführungsform des durch den Anspruch 1 des Hauptpatentes geschützten Verfahrens, nach welcher diazotirtes

---

1) Bülow, Ber. 29, 2285.

Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) mit Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt wird.

Farbstoff aus [m-Dinitranilin-azo]	Löst sich in Wasser:	Auf Zusatz von HCl zur wässrigen Lösung:	Auf Zusatz von NaOH zur wässrigen Lösung:	In conc. H_2SO_4:	Färbt Wolle und Seide
Dimethyl-m-amido-benzolsulfos.	kalt schwer, heiss leicht violett löslich	lebhaft roth	blauer Niederschlag	bläulich roth	rothviolett
Diäthyl-m-amido-benzolsulfos.	mit schmutzig blaurother Farbe	schmutzig blaurother Niederschlag	keine Veränderung	roth	rothviolett

Pat. 87 618, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. v. Azofarbstoffen. Zweiter Zusatz zum Pat. 86 071 v. 25. März 1894; 22. Mai 1894; 19. Juni 1896.

Patentansprüche: 1. Die Abänderung des durch das Pat. 86 071 und das Zusatzpat. 87 617 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man das daselbst verwendete Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) durch das homologe Dinitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 167^0 ersetzt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher Dinitro-p-toluidin mit Diäthyl-, Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amido-benzolsulfosäure combinirt werden.

Die mit Hülfe des Dinitro-p-toluidins erhaltenen Farbstoffe besitzen die gleichen Vorzüge vor den seither bekannten Farbstoffen analoger Zusammensetzung, wie die Farbstoffe des Hauptpatentes.

Farbstoff aus [Dinitro-p-toluidin-azo]	Löst sich in Wasser	Zusatz von Salzsäure macht die Lösung	Zusatz von NaOH macht die Lösung	Färbung in concentrirter H_2SO_4	Färbt Wolle und Seide
Dimethyl-m-amido-benzolsulfos.	kalt unvollkommen; bräunl. orange	heller, bläulichroth	bläulich-rother Niederschlag	blauroth	gelblich-roth
Diäthyl-m-amido-benzolsulfos.	leicht orangefarben	desgl.	desgl.	desgl.	roth
Aethylbenzyl-m-amido-benzolsulfos.	desgl.	hellgelbroth, gelber Niederschlag	orange-farbener Niederschlag	bräunlich-roth	gelbroth

Pat. 89 091, (M.): [inact. b. m-Nitranilinsulfosäure-azo] b. Dialphylanilin-, Methyldiphenylamin-, Methylbenzylanilin NH_2. ind.

2 . db . Fbst. (I. 34): Pat. 72 015, (By.) K. 8, Verf. zur Erzeugung von Polyazofarbst. auf der Faser.

3 . ind . Fbst. (I. 35), 3 . db. (I. 35) und 4 . ind . Fbst. (I. 35) fallen aus; vergl. I. 35.

4 . db. Fbst. (I. 35): Pat. 74 198, (By.): [auxo. b . Amidooxy- und Amidoalkyloxycarbonsäuren-azo] b . p-Xylidin . NN_2, als Zwischenkörper genannt.

II. Gattung: (n) b . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 36).

Entgegen der Bemerkung in (I. 36) sind doch einige Combinationen, dieser Gattung angehörend, hergestellt worden. Sie finden sich in den Patenten:

Pat. 6715, Poirrier & Roussin: [inact. n . Nitronaphtylamin-azo] b . Diphenylamin . NH . C_6H_5 . ind. S. 159; vergl. Orseilleersatz. — 27 346: Freunds viel umfassendes Patent. — 43 740: [n . F'säure-azo] b . Amine!! — Und endlich neu hinzugekommen seit Erscheinen des I. Theiles:

Pat. 87 619, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. violetter Azofarbstoffe. Dritter Zusatz zum Pat. 86 071 vom 25. März 1894; 22. Mai 1894; 20. Juni 1896.

Patentanspruch: Diejenige Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes, welche darin besteht, dass man an Stelle von Dinitranilin die ihm hinsichtlich der Stellung der Amido- und der beiden Nitrogruppen entsprechende $\beta_1\ \alpha_2$-Dinitro-α_1-naphtylamin-β_4-sulfosäure II zur Anwendung bringt und diese mit Diäthyl-, Dimethyl- oder Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt.

Im Hauptpatent (S. 123) war verwendet worden das m-Dinitranilin:

NH_2 — NO_2 — NO_2 (Benzolring)

NH_2 — SO_3H — NO_2 — II — NO_2 (Naphtalinring)

Die damit erzielten Resultate werden nicht wesentlich geändert, wenn man das correspondirende Naphtalinderivat: 2 . 4 . Dinitro . 1 . naphtylamin . 7 . sulfosäure zur Anwendung bringt. Die Säure wird durch Nitriren der Acetyl . 1 naphtylamin . 7 . sulfosäure in conc. Schwefelsäure mit 2 Molecülen Salpetersäure bei 0—5° C. und Verseifen der gebildeten dinitrirten Acetylverbindung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Ihr Natronsalz krystallisirt aus heisser verdünnter Kochsalzlösung in braunen Nadeln; ihre Diazoverbindung ist leicht löslich.

Farbstoff aus [2.4. Dinitro-1.n'amin.7.sulfos.-azo]	Löst sich in Wasser	Zusatz von HCl zur wässrigen Lösung	Zusatz von NaOH zur wässrigen Lösung	Färbung in conc. Schwefelsäure	Färbt Wolle und Seide
Dimethyl-m-amidobenzolsulfosäure	leicht löslich, lebhaft rothviolett	bläulich-roth	keine Veränderung	bläulich-roth	violett
Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure	leicht, mit lebhaft rothviolett. Farbe	schwache weinrothe Färbung	desgl.	gelbroth	blauviolett
Aethylbenzyl-m-amidobenzolsulfosäure	leicht, mit rothvioletter Farbe	violett-schwarze Fällung	desgl.	röthlich-braun	röthlich-violett

Und die versagte Patentanmeldung F. 2084.

III. Familie: b. NH_2. OH. Oxyazofarbstoffe (I. 32, 36).

Auch hier soll in Bezug auf die Gliederung auf I. 36—38 hingewiesen werden, da zu den dort genannten Patenten nur eine kleinere Anzahl neuer hinzugekommen sind, deren charakteristische Merkmale in den angewandten nicht primären Componenten zu suchen sind. Es sind das die Verbindungen: 1.3. Amidophenol. 4. sulfosäure (Pat. 74516 und 78493), o- und m-Amido-p-kresoläther (nach der Kuppelung diazotirbar) $CH_3 : NH_2 : O . R = 1 : 2 : 4$ bez. $1 : 3 : 4$ und o-Anisidin (Pat. 77703).

1. ind. F b s t. (I. 36).

Pat. 71229, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. von Azofarbstoffen aus Amidophenolslfs. Vom 13. Juni 1892 ab; ausgelegt den 20. März 1893; ertheilt 6. Sept. 1893.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Azofarbstoffen aus der Amidophenolslfs. III, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen aromatischer Basen, Amidoslfs. oder Amidocarbonsäuren auf jene Amidophenolsulfosäuren einwirken lässt;

2. Die Darstellung von rothen, orangen und gelben Azofarbstoffen nach dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von

a) Amidobenzol- und Amidoazotoluolslfs.,

b) o- und p-Toluidin, Xylidin, Xylidinslfs., p-Amidoacetanilid, Acet-m-toluylendiamin, Amidoazobenzol, α- und β-Naphtylamin, Naphtionsäure und β-Naphtylaminslfs.,

c) Anilin, Nitro-o-toluidin, Metanilsäure, Sulfanilsäure, den o-Toluidinsulfosäuren $CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$ und $CH_3 : NH_2 : SO_3H$

$= 1:2:5$, den p-Toluidinslfs. $CH_3:NH_2:SO_3H = 1:4:2$ und $CH_3:NH_2:SO_3H = 1:4:3$, Nitro-xylidinslfs. und den o- und p-Amidobenzoësäuren

auf eine alkalische, sodaalkalische, essigsaure oder salzsaure Lösung von Amidophenolslfs. III einwirken lässt.

Sulfurirt man m-Amidobenzolsulfosäure, so entsteht als Hauptproduct die 1. Amidobenzol. 3. 4. dislf. (Beist. II. A, Bd. II, 379), welche mit Alkalien verschmolzen wahrscheinlich die 1. 3. Amidophenol. 4. slfs. liefert. Diese wird der Kürze halber als Amidophenolslfs. III bezeichnet. Die Combination wird in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen. Da nach beiden Methoden die gleichen Farbstoffe entstehen, so darf die Amidophenolslfs. III nicht zu den primären Componenten gerechnet werden. Die Azogruppe greift wahrscheinlich in die 6. Stellung ein. Die Farbstoffcombinationen zeichnen sich entweder durch Lichtechtheit oder durch Farbstärke und Egalisirungsvermögen aus, und werden namentlich zum Bedrucken und Färben von Wolle und Seide benutzt. In den Handel kommt

Phenoflavin: (O.), das von Rudolph 1892 hergestellte Natriumsalz der Combination: [auxo. b. m-Amidobenzolslfs.-azo] Amidophenolslfs III (OH. NH_2. ind.). Man legt die Diazoverbindung mit der Amidophenolslfs. am besten in essigsaurer Lösung zusammen, erwärmt nach beendeter Kuppelung die Flüssigkeit auf etwa 60° C. und salzt dann den Farbstoff aus. Er ist ein braungelbes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver, dessen Lösung durch Salzsäure- oder Natronlaugezusatz, etwas nach orange hin verändert wird. Schwefelsäure löst ihn gelb auf. Er wird benutzt zum Gelbfärben von Wolle, häufig unter Zuhilfenahme von Thonerde- oder Chrombeize. — Sch.-Jul. III. 76; Handb. 714; Ber. 1893 (Ref.), 1030; Friedl. III. 647.

Pat. 79 425; vergl. (b) b. OH. pr. Farbst. S. 45. — 82 626, (By.). —

1. db. Fbst. (I. 37). — Pat. 74 516, (By.), Zwischenkörper: b. Amidobenzoësäuren-azo] b. o- und m-Amido-p-kresoläther NH_2. OH. db. — 77 703, (By.), Zwischenkörper: [b. Sulfanilsäure-azo] b. o-Anisidin. NH_2. O. CH_3. db. — Ferner

Pat. 78 493, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus Amidokresoläthern durch aromatische Diazocarbonsäuren. Vom 17. Sept. 1892; 24. Nov. 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittelst metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man die vom o-Amido-p-kresol ($CH_3:NH_2:OH = 1:2:4$)

bez. m-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 3 : 4$) sich ableitenden Aether der allgemeinen Formel:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ OR \end{cases}$$

mit den Diazoverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren, Amidoalkyloxycarbonsäuren bez. von Sulfoderivaten der genannten Amidosäuren combinirt;

2. die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, Amido-p-äthoxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Aethyliren, Nitriren und Reduciren), Amidosulfobenzoësäure (aus Benzoësäure durch auf einander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) bez. Amidosulfosalicylsäure (aus Salicylsäure durch aufeinander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) diazotirt und mit o-Amido-p-kresoläthyläther ($CH_3 : NH_2 : OC_2H_5 = 1 : 2 : 4$) bez. m-Amido-p-kresoläthyläther ($CH_3 : NH_2 : OC_2H_5 = 1 : 3 : 4$) combinirt.

Der technische Werth dieser Farbstoffe besteht darin, dass sie sich vortheilhaft als Wollfarbstoffe, besonders unter Anwendung metallischer Beizen, gleichzeitig aber auch für Druckereizwecke, benutzen lassen unter Verwendung der in den Pat. 68 529 und 69 445 beschriebenen Verfahren. Nach ihrer Fixirung auf Baumwolle, als Farblacke, lassen sie sich weiter diazotiren und mit Aminen oder Phenolen kuppeln.

Beispiel: [b. m-Amidobenzoësäure-azo] auxo. b. m-Amido-p-kresoläther. NH_2. OH. Zu einer Auflösung von 1,37 kg m-Amidobenzoësäure in 3,6 kg Salzsäure (20 %) und 40 l Wasser setzt man in der Kälte eine wässrige Auflösung von 0,7 kg Nitrit hinzu. Sobald die Diazotirung vollendet ist, giesst man sie in eine Lösung von 1,9 kg salzsaurem m-Amido-p-kresoläthyläther in 10 l Wasser ein und fügt unter Umrühren 7 kg essigsaures Natron in concentrirter, wässriger Lösung nach. Hierauf erwärmt man kurze Zeit auf 35 bis 40° C., lässt 1 Tag lang stehen, filtrirt und reinigt den Farbstoff durch Umlösen. — Es färbt chromgebeizte Baumwolle gelb, und erzeugt auf chromirter Baumwolle beim Drucken ein Gelb, welches beim aufeinander folgenden Behandeln des bedruckten Stoffes mit einem schwach sauren Nitritbade und einer alkalischen 2. Naphtollösung in ein intensives, klares Bordeauxroth übergeht.

Als typische Vertreter derartiger Farbstoffe sind dargestellt worden: (Tabelle S. 130.)

Wird die mit diesen Farbstoffen bedruckte Baumwolle nach einander, wie oben, mit Nitritbädern und dann mit alkalischer 2. Naphtollösung be-

Farbstoff aus:	und o-Amido-p-kresoläthyläther	m-Amido-p-kresoläthyläther
diazotir. m-Amidobenzoësäure	orangegelb	gelb
„ p-Amidosalicylsäure	braun	grünlichgelb
„ Amido-p-äthoxybenzoësäure	gelbroth	gelb
„ Amidosulfobenzoësäure	gelb	röthlichgelb
„ Amidosulfosalicylsäure	bordeauxroth	braun

handelt, so erhält man rothe bis violette, intensive Nüancen, die sich durch besondere Echtheit auszeichnen.

Pat. 79425; vergl. (b) b. OH. pr. Fbst. S. 45. — 82626, (By.). S. 166. — 2. ind. Fbst. (I. 37): Pat. 71229; vergl. 1. ind. Fbst. S. 127. — 4. db. Fbst. (I. 38): Pat. 74516, [b. Amido-oxybenzoë- und kresolsäuren-azo] auxo. b. o- und m-Amido-p-kresoläther. NH_2. O. CH_3. — 78493; vergl. 1. db. S. 128. —

II. Gattung: (I. 38) (n) b. NH_2. OH. Amidooxyazofarbstoffe. — 71229; vergl. (b) b. NH_2. OH. ind. Farbst. S. 127. —

II. Ordnung: n. gewöhnliche Monoazofarbstoffe (d. Naphtalinreihe). (I. 18. 38.)

I. Familie: n. OH. Oxyazofarbstoffe (d. Naphtalinreihe) (I. 39).

I. Gattung: (b) n. OH. Oxyazofarbstoffe (d. Naphtalinreihe) (I. 39).

Unter diese Gattung von Oxyazofarbstoffen fallen die schönsten Vertreter der sauren rothfärbenden Azofarbstoffe: die Ponceaumarken. Von den zur Anwendung gelangenden diazotirbaren Aminen spielen m-Xylidin und Cumidin die Hauptrolle, während als geeignete Componenten 1. und 2. Naphtolsulfosäuren zu nennen sind. Ganz allgemein zeichnen sich diejenigen Combinationen durch grosse Säurebeständigkeit aus, in denen die Azogruppe in Orthostellung zur OH-gruppe steht [1]), d. h. alle kuppelungsfähigen 2. Naphtol- und diejenigen 1. Naphtolderivate, deren Para- oder Anastellung substituirt ist, während dem entgegen alle diejenigen α-Oxyazokörper vollkommen säureunecht sind, deren Azogruppe sich in Gegenstellung zum auxochromen OH befindet. — Die Zusammenlegung der Diazoverbindungen mit den nicht primären n. OH-Componenten geschieht

1) Ber. 16, 2858: C. Liebermann: Zur Constitution der Naphtolfarbstoffe.

fast immer in sodaalkalischer Lösung, nur dann in schwach essigsaurer, wenn sich die erstere äusserst leicht in ihre nicht kuppelnde Isodiazoverbindung umwandelt. Auf besondere Eigenthümlichkeiten der Combination ist vorkommenden Falls in den Erörterungen zum Patentanspruch aufmerksam gemacht, in denen auch die genaueren Fabrikationsmethoden angegeben worden sind.

I. Art: (b)n.oh.Oxyazofarbstoffe (I. 39). — Meist orange bis scharlachroth, vereinzelt blau färbende Combinationen.

Durch keine deutschen Patente sind geschützt worden die folgenden technisch verwertheten und theilweise im grössten Maassstab fabricirten Combinationen:

Sudan I, Carminnaphte: [b. Anilin-azo] n.2. Naphtol. oh, kann durch Combination in soda-ätzalkalischer oder in alkoholisch-essigsaurer Lösung gewonnen werden. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol beim schnellen Erkalten in rothgoldig glänzenden, langgestreckten Blättchen, beim langsamen in dunkel cantharidenglänzenden Nadeln. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit fuchsinrother Farbe. Auch in Aether, Benzol und Ligroïn ist die Verbindung löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 134° C. Sie ist in wässrigem Alkali unlöslich, wird dagegen von Natriumalkoholat in der Kälte sofort gelöst, durch Wasser aber wieder vollkommen, und nicht etwa als Alkalisalz, gefällt. Dagegen hat Sudan I bis zu einem gewissen Grade einen schwach basischen Charakter, da es sich in starker Salzsäure und in Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) schon in der Kälte etwas, reichlicher in der Wärme löst. Beim Erkalten scheidet es sich in grünglänzenden Krystallen ab, die wahrscheinlich ein loses salz- bez. bromwasserstoffsaures Salz darstellen, da sie beim Trocknen an der Luft allmählich wieder die rothe Farbe annehmen. Durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhält man, nach dem Entfernen des Zinnes, und durch schnelles Einkochen im Schwefelwasserstoffstrom, Krystalle von salzsaurem 1. Amido. 2. hydroxynaphtalin. Allen diesen Eigenschaften zufolge muss man annehmen, dass bei den Orthoazoverbindungen der Naphtole Atomverschiebungen stattgefunden haben: die Azo- hat sich in die Hydrazogruppe verwandelt:

$-N=N.C_6H_5$; $-OH$ → $=N-NH.C_6H_5$; $=O$ oder vielleicht $-N=NH.C_6H_5$; $-O-$

Sudan dient zur Darstellung von Decorationslacken, zum Färben von

Wachs, Oelen und Seifen und hin und wieder zum Auffärben von gefärbten Stoffen. — Sch.-Jul. III. 20; Lehne Nr. 13; Liebermann, Ber. 16, 2860; Gazetta ch. 15, 415; Ber. 17, 130; 19, 2482; 20, 2896; Lefèvre 145; Schultz, Chem. II. 2, 209.

Cochenillescharlach G ist das von Gaess 1883 erfundene Natriumsalz der Combination: [b. Anilin-azo] n. 1. 5. Naphtolsulfosäure. OH. Es ist ein ziegelrothes in Wasser lösliches Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen rothen Niederschlag fällt. Es findet beschränkte Anwendung zum Färben von Wolle im sauren Bade und wird auch unter Zusatz von Alaun und Kochsalz zum Färben von Baumwolle benutzt; indessen sind diese Färbungen wenig waschecht. — Sch.-Jul. III. 21; Lehne Nr. 14; Handb. 725; Amer. Pat. 333 041; Lefèvre 145.

Patentanmeldung G. 2393, Kl. 22 (versagt!), Dr. Gaess in Barmen. V. z. D. von Azofarbstoffen mittelst der aus der Laurent'schen Nitronaphtalinsulfosäure hergestellten Naphtolsulfosäure. Vom 17. März 1883.

Patentanspruch: Darstellung von Farbstoffen durch Combination der 1.5. Naphtolsulfosäure, welche der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure aus der Laurent'schen 1.5. Nitronaphtalinsulfosäure entspricht, mit den Diazoverbindungen von

Anilin	1. Naphtylamin	Amidoazobenzol	vergl.
Toluidin	2. Naphtylamin,	Amidoazotoluol	((b) b) n. OH.
Xylidin	vergl. (n) n. OH. Fbst.	Amidoazoxylol	Fbst.

und deren Sulfosäuren.

Brillantorange B: (M.), Croceinorange: (By.), (K.), Orange ENL, Orange GRX: (B.), Ponceau 4 GB: (A.), (B. K.), Pyrotinorange: (D.), ist das von Griess 1878 erfundene Natriumsalz des Farbstoffes: [b. Anilin-azo] n. 2. 6. Naphtolsulfosäure. OH. Es ist ein feurigrothes, wasserlösliches Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen gelbbraunen Niederschlag fällt, während Natronlaugezusatz sie bräunlich macht. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade egal orangegelb; die Färbungen sind sehr licht-, wenig schwefelecht. Man färbt Baumwolle mit Brillantorange im kurzen Kochsalzbade von 4° B. oder durch Vorbeizen mit abgestumpftem Alaun, Seide im sauren gebrochenen Seifenbastbade und avivirt mit Schwefel- oder Essigsäure. Es wird ausserdem verwandt im Woll- und Seidendruck, in der Lederfärberei, für Jute und Cocosfaser, in der Papierfärberei und als Baryt- und Bleifällung in der Lackfabrikation für Tapeten-, Buntpapier-, lithographische und Anstrichfarben. — Sch.-Jul. III. 22; Lehne Nr. 15; Handb. 717; Theerfarbstoffe der „Farbwerke" Höchst; Schultz, Chem. II. 2. 212; Ber. 11, 2191; Lefèvre 145.

Cochenillescharlach 2 R: (Sch.), erfunden 1883 von Gaess: [b. o-Toluidin-azo] n. 1. 5. N'olsulfosäure. OH. (Die Azogruppe tritt an Kohlenstoffatom 2.) Zinnoberrothes, wasserlösliches Pulver, welches Wolle im sauren Bade rothfärbt. — Sch.-Jul. III. 42; Lehne Nr. 27; Handb. 725; Schultz, Chem. II. 2, 213; Lefèvre 181; Versagte Pat. G. 2393 (s. oben).

Brillantorange O: (M.), Orange: (t. M.), GT: (By.), N: (K.), RN: (C.); [b. o-Toluidin-azo] n. 2. 6. Naphtolsulfosäure. OH, ein scharlachrothes, wasserlösliches Pulver, welches wie Brillantorange B verwandt wird. — Sch.-Jul. III. 43; Lehne Nr. 28; Handb. 718; Lefèvre 183.

Roth B: (B.), (Fi.), Sudan II: (A.): [b. Xylidin-azo] n. 2. Naphtol. OH. Rothbraunes in Wasser unlösliches Pulver. Dient wie Sudan I, S. 131, zum Färben von Decorationslacken u. s. w. — Sch.-Jul. III. 46; Lehne Nr. 29; Lefèvre 195.

Cochenillescharlach 4 R: (Sch.), 1883 von Gaess erfunden: [b. Xylidin-azo] n. 1. 5. Naphtolsulfosäure. OH. Feurigrothes, wasserlösliches Pulver. Färbt Wolle im sauren Bade roth. — Sch.-Jul. III. 48; Lehne Nr. 31; versagtes Pat. G. 2393; Lefèvre 193; Schultz, II. 2. 215.

Cochenillescharlach PS: (By.), Palatinscharlach: (B.), hergestellt nach der versagten

Patentanmeldung G. 3636, Kl. 22, Dr. Osk. Gürke und Dr. Chr. Rudolph in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus der nach D. R. P. Nr. 38 281 erhaltenen neuen Naphtoldisulfosäure. Vom 16. März 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Combination der neuen Naphtoldisulfosäure mit den Diazoverbindungen der folgenden Basen:

Anilin	1. Naphtylamin	Benzidin
Toluidin	2. Naphtylamin,	Tolidin
Xylidin	s. (n) n. OH. Fbst.	Diamidodixylyl,
Cumidin	Amidoazobenzol	s. (aa) Fbst.
Aethylxylidin	und dessen Homologen, s. ((b) b) n. OH. Fbst.	

und den Sulfosäuren dieser Basen. — Friedl. I. 387.

Palatinscharlach ist erfunden von J. B. Burkhardt, für die Fabrikation ausgearbeitet von Bülow. Es ist das Natriumsalz der Combination: [b. m-Xylidin-azo] n. 1. Naphtol. 3. 6. disulfosäure (OH), braunrothes in Wasser scharlachroth lösliches Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen gelbbraunen, gelatinösen Niederschlag fällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich fuchsinroth, beim Verdünnen entsteht gelbbraune Fällung. Es färbt Wolle in saurem Bade ponceauroth, mit prachtvoll bläulichem Ueberschein; die Färbungen sind hervorragend licht- und schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 50; Lehne Nr. 34; Handb. 720.

Brillantorange R: (M.); Orange N: (K.); Scharlach GR: (A.); Scharlach R: (By.); Xylidinorange: (t. M.) ist das Natriumsalz der Combination: [b. m-Xylidin-azo] n. 2. 6. Naphtolsulfosäure. OH. Vergl. Brillantorange B. S. 132. —

Atlasorange: (Br. S.); Goldorange: (B. K.), (By.), (D.); Mandarin G extra: (A.), (B. K.); β-Naphtolorange; Orange II: (B.), (B. K.), (C. R.) (D. H.) (F.), (Fi.), (J.), (K.), (Lev.), (M.), (M. Lg.), (t. M.), (P. C.), (R. D.) (R. F.) und (W.); Orange A: (L.); Orange P: (O.); Orange extra: (C.); Säureorange: (G.); Tropäolin OOO Nr. 2 ist das von Roussin 1876 erfundene Natriumsalz der Combination: [b. Sulfanilsäure-azo] n. 2. Naphtol. OH. Eigenschaften und Anwendung: vergl. Brillantorange B. — Sch.-Jul. III. 85; Lehne Nr. 51; Handb. 716 und 717; Schultz II. 2, 222; Ber. 10, 1378; 11, 2198; 13, 268; Darstellung im Grossen: O. Mühlhäuser; Dingl. J. 264, 187; Witt, Chem. Zeit. 1880 Nr. 26; Nietzki III. 58; Hummel-Kn. 305; Friedl. I. 343; Noelting: Monit. scientif. 1886, 319; Lefèvre 169.

Narceïn: (D. H.) Behandlung von Orange II mit Bisulfit. — Sch.-Jul. III. 86.

Kermesinorange: (L.); Orange R: (B. K.), (C.), (D. H.), (J.), (t. M.); Orange T: (K.) ist das Natriumsalz der Combination: [b. o-Toluidinsulfosäure-azo] n. 2. Naphtol. OH. Aehnelt in seinen Eigenschaften dem Orange II; färbt Wolle im sauren Bade orange. — Sch.-Jul. III. 89; Lehne Nr. 56; Handb. 717; Dingl. J. 264, 181, 238; Lefèvre 191.

Orange R: (B.), RR: (Bi.) ist das Natriumsalz der Combination: [b. Xylidinsulfosäure-azo] n. 2. Naphtol. OH. Feurig rothes, wasserlösliches Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen braunrothen Niederschlag fällt. Es löst sich in conc. Schwefelsäure fuchsinroth und färbt Wolle im sauren Bade orange. — Anwendung wie Brillantorange B. — Sch.-Jul. III. 91; Lehne Nr. 59; Handb. 717; Dingl. J. 264, 181, 238; Schultz II. 2, 224; Lefèvre 197.

Pat. 3229, Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen. Vom 24. April 1878.

Patentansprüche: 1. Die Erzeugung der Disulfosäuren des β-Naphtols und 2. die Herstellung rother, gelber und brauner Farbstoffe, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen aus Anilin, Toluidin und Xylidin, aus den durch Einführung von Methyl und Aethyl in diese Amine entstehenden höheren Homologen und aus dem Naphtylamin.

Die Darstellung eines Gemisches der 2. Naphtoldisulfosäuren gelingt, wenn man 10 kg 2. Naphtol mit 30 kg engl. Schwefelsäure 12 Stunden auf 100—110° C. erhitzt. Man stellt die trockenen Natronsalze dar und behandelt das Gemenge in der Wärme mit 3—4 Theilen Spiritus von 80 bis 90° Tralles. Das unlösliche Salz, das bekannte 2. Naphtol. 3. 6. disulfosaure Natron R, wird abfiltrirt und getrocknet; in Lösung befindet sich das 2. Naphtol. 6. 8. disulfosaure N'olsalz G. Man dampft ein und trocknet. Salz R liefert rothe, Salz G in entsprechenden Combinationen gelbere Nüancen.

Mit Hülfe dieser Salze sind eine ganz besonders grosse Menge sehr werthvoller und vielgebrauchter Azofarbstoffe gewonnen worden.

Im Patent ist angegeben worden die Darstellung der folgenden Farbstoffe:

1) Ponceau R. Es werden 6,5 kg m-Xylidin in 12 kg Salzsäure 20° B. und 100 kg Wasser und Eis gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen soviel Natriumnitritlösung (20 %) hinzugefügt, bis deutliche Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier erfolgt. Das entstandene wässrige Diazodimethylbenzolchlorid wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem R-salz in 200 l Wasser und 10 kg Ammoniakflüssigkeit von 10 % (weit vortheilhafter verwendet man die entsprechende Menge Sodalösung!) gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet. Er wird durch Umlösen und Wiederfällen mit Salz gereinigt und getrocknet als Natriumsalz in den Handel gebracht, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtecht wie diese.

2) Ponceau R R: Verwendet man Amidoäthylxylol in äquimolecularer Menge wie m-Xylidin und verfährt im Uebrigen nach Beispiel 1, so erhält man einen Farbstoff, der Seide und Wolle noch schöner roth und ebenso echt als Cochenille färbt.

3) Bordeaux R: Ersetzt man in oben genanntem Verfahren Xylidin durch Naphtylamin, so gewinnt man einen Farbstoff, der ein sattes Bordeauxroth liefert, das durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist. Vergl. (n) n. OH. Fbst. S. 172.

4) Orangegelb: 5 Theile Anilin werden diazotirt und langsam hinzugegeben zu einer Lösung von 20 Theilen Naphtolsalz G in 200 l Wasser und 10 l Salmiakgeist 10 %. Es entsteht eine orangegelb färbende Combination, die etwas röther färbt als Phosphin und dabei vollständig echt ist.

5) Bordeaux G ist: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. 2. N'ol. 6. 8. disulfosäure. OH. Färbt gelb bordeauxroth. Vergl. (n) n. OH. Fbst. S. 172.

6) Ponceau G ist: [b. Amidoäthylxylol-azo] n. 2. N'ol. 6. 8. disulfosäure. OH. Färbt gelbl. ponceauroth.

Neuere Handelsbezeichnungen:

Brillantponceau GG: (C.); Ponceau 2G: (A.), (B.), (B. K.), (M.) ist das Natriumsalz der von Baum 1878 erfundenen Combination: [b. Anilin-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs. (OH). — Es ist ein scharlachrothes, in Wasser rothgelb, in conc. Schwefelsäure kirschroth lösliches Pulver. Es färbt Wolle im sauren Bade mit 10 % Glaubersalz und 4 % Schwefelsäure, egalisirt schwierig, Baumwolle aus starkem Kochsalzbade von 4^0 B. oder, indem man mit abgestumpften Alaun beizt, abwindet und auf frischer Flotte ausfärbt und Seide im gebrochenen sauren Bastseifenbade, wobei man bei 50—60^0 eingeht und bis zum Kochen treibt. Man avivirt mit verd. Schwefelsäure. Es wird ausserdem im Woll-, Seiden- und Halbwolldruck gebraucht und ferner angewandt auf Jute, Cocos, Stroh und Federn, in der Papier- und Lederfärberei und im grössten Umfange in der Lackfabrikation als Barytfällung zur Herstellung der sogen. Türkischrotlacke für Buntpapier und Tapeten, ferner zu lithographischen Farben und zu Deckfarben für Oelanstriche, für sich und nüancirt, auf den verschiedensten Untergründen. — Sch.-Jul. III. 23; Lehne Nr. 17; Handb. 718; Schultz II. 2, 112; Chem. Ind. 1, 411; Nietzki III. 58, 60; Humm.-Kn. 305; Lefèvre 145; Friedl. I. 377.

Orange G: (A.), (B.), (M.), (R. F.); Orange GG: (C.), (B. K.), (D.) ist das Natriumsalz der Combination: [b. Anilin-azo] n. 2. Naphtol. 6. 8. dislfs. OH, ein gelbrothes, in Wasser und Schwefelsäure orangegelb lösliches Pulver. Anwendung und Verwerthung: vergl. Brillantorange. S. 132. — Sch.-Jul. III. 24; Lehne Nr. 16; Handb. 717; Friedl. I. 377; Schultz II. 2, 212; Humm.-Kn. 305; Lefèvre 145.

Brillant-Ponceau G: (C.); Ponceau G: (B. K.), (Lev.), (M.); Ponceau GR: (M.); Ponceau J: (M. Ly.); Ponceau R: (A.), (M.); Ponceau 2R: (A.), (B.), (B. K.), (F.), (Lev.), (M.) (P.) ist das von Baum erfundene Natronsalz der Combination: [b. m-Xylidin-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. disulfosr. OH. Es ist ein braunrothes in Wasser ponceau-, in Schwefelsäure kirschroth lösliches Pulver. Anwendung und Verwerthung wie Ponceau 2 G; nicht so lichtecht wie Palatinscharlach, schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 52; Lehne Nr. 36; Handb. 719; Farbst. der „Farbwerke“ Höchst; Schultz II. 2, 215; Chem. Ind. 1, 411; Lefèvre 195, 410, 454, 455.

Ponceau 3R: (A.), (B.), (M.), (B. K.); Ponceau 4R: (A.), (B.), (M.) ist das Natriumsalz der 1878 von Baum erfundenen Combination: [b. ψ-Cumidin-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. disulfosäure. OH, ein dunkelrothes, in Wasser und Schwefelsäure kirschroth lösliches Pulver. Natronlauge fällt aus seiner wässrigen Lösung einen gelben Niederschlag. Anwendung und Verwerthung

wie Ponceau 2 G. — Sch.-Jul. III. 53; Lehne Nr. 37; Handb. 720; Schultz II. 2, 215, 216; Humm.-Kn. 306; Lefèvre 199.

Pat. 14950, Graessler in Cannstadt: [b. m-Xylidin-azo] n. 2. N'ol. OH. —

Pat. 15250, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen aromatischer Säuren. Vom 22. Jan. 1881.

Patentanspruch: Die Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen der Methyl- und Aethyläther aromatischer Carbonsäuren.

Zur Anwendung gelangen:

die Diazoverbindungen von:		combinirt mit	Färbung auf Wolle
Amidobenzoësäureäther		2. N'ol	gelbroth
Amidozimmtsäureäther		disulfo-	roth
Amido-α-Naphtoësäureäther	vergl. (auxo.	säure	bläuliches bordeaux
Amido-β-Naphtoësäureäther	n) n. OH. Fbst.	R	röthliches bordeaux

Pat. 15649, (A.): [b. Anilin-, Toluidin-, Xylidin-, Cumidin-azo] n. Methylnaphtol und dessen Sulfosäuren. OH. — 21178, (A.): [b. Anilin-, Toluidin-, Xylidin-, Cumidin- und deren Sulfosäuren-azo] n. Anthrol und seine Abkömmlinge. OH. — 22707, Harmsen in Waldhoff: [b. A.-azo] n. β. Oxynaphthoësäure. OH.

Pat. 18027, (By.): Croceïnsäure. Friedl. I. 364. Pat. 22038, S. 177. —

Pat. 26012, Direction des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim. V. z. D. rother Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtolsulfosäuren. Vom 27. Febr. 1883.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung von Diazoxylol, Diazoäthylxylol, Diazoazobenzol, α- und β-Diazonaphtalin, Diazodiphenyl und deren Sulfosäuren auf diejenigen α-Naphtolsulfosäuren, welche neben der Schäfferschen durch directe Sulfurirung des α-Naphtols entstehen.

2. Die Darstellung rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der in 1. genannten Diazoverbindungen auf diejenigen Sulfosäuren des α-Naphtols, welche durch Sulfurirung des Naphtylamins, Diazotirung der erhaltenen Amidosulfosäuren und Zersetzung der Diazoverbindungen durch Wasser erhalten werden.

Diejenige Säure, auf welche im Patentanspruch besonders Werth gelegt wird, ist die 1.4. Naphtolsulfosäure, welche neben anderen Zersetzungsproducten erhalten wird, wenn man die 1.4. Diazonaphtalinsulfosäure in siedende verdünnte Schwefelsäure einträgt. Unter N-entwicklung findet dabei der Ersatz der Diazogruppe durch die OHgruppe statt. Neuerdings wird sie in guter Reinheit erhalten nach dem Verfahren des Pat. 46 307 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, indem man 1.4. Naphtylaminsulfosr. mit Natronlauge unter Druck auf 240—260° C. erhitzt, wobei unter Austritt von NH_3 die 1.4. N'olsulfos. entsteht. Das sich immer nebenher bildende 1. Naphtol wird durch Extraction oder Vorfällen entfernt. Sie giebt combinirt:

1) mit Diazoxylol einen ponceaurothen Farbstoff,
2) mit Diazoäthylxylol einen Farbstoff von mehr bläulichem Stich,
3) mit Diazo-α-naphtalin ein tiefes Kirschroth, } vergl. (n) n. OH.
4) mit Diazo-β-naphtalin einen blaurothen Farbstoff, } Fbst. S. 179.
5) mit Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren Farbstoffe mit stark bläulichem Stich; vergl. ((b) b) n. OH. Fbst.; und
6) mit Diazodiphenyl (aus Benzidin erhalten) ein Violett; vergl. n. OH (aa) n. OH Fbst.

Diese Combinationen unterscheiden sich von allen ähnlichen bis dahin dargestellten Farbstoffen durch ihre geringere Löslichkeit, aber grössere Affinität zur Wollfaser und dementsprechend auch durch grössere Wasch- und Walkechtheit. Zu gleicher Zeit sind sie die ersten rothen Azofarbstoffe, welche aus α-Naphtol oder seinen Derivaten dargestellt worden sind.

[b. m-Xylidin-azo] n. 1.4. N'olsulfosäure. OH = Azococcin 2 R: (A.); Double Scarlet R: (Lev.). Der Farbstoff bildet ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser nicht gerade leicht löslich ist und deshalb häufig in Pastenform im Handel erscheint. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung braunrothe Flocken, Natronlauge färbt sie braungelb. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blaurother Farbe auf, beim Verdünnen Abscheidung braunrother Flocken. Wolle wird im sauren Bade walkecht roth gefärbt. — Sch.-Jul. III. 47; Lehne Nr. 30; Handb. 723; Schultz II. 2, 213; Lefèvre 193; Friedl. I. 392.

Pat. 26 231, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem V. z. D. v. Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols. Zweiter Zusatz zu Nr. 18 027 vom Mai 1883.

Patentanspruch: Die Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure des β-Naphtols von der isomeren, mit ihr im Gemenge dargestellten α-Monosulfosäure des β-Naphtols durch Einwirkung von Diazobenzol, Diazo-

toluol, Diazoxylol, Diazonaphtalin oder anderer Diazoverbindungen auf die wässrige und alkalische Lösung beider Salze derartig:

1. dass man von der Diazoverbindung mindestens diejenige Menge hinzusetzt, welche sowohl die verunreinigenden Stoffe, als auch die Schäffersche 2.6. Monosulfosäure bindet und den Farbstoff aussalzt, oder derartig:
2. dass man zunächst soviel von der Diazoverbindung zusetzt, als erforderlich ist, um die verunreinigenden Stoffe in Form eines schwer löslichen Niederschlages zu fällen und nach dessen Entfernung die Schäffersche Monosulfosäure durch weiteren entsprechenden Zusatz der Diazoverbindung ausfällt und den Farbstoff aussalzt.

Die Methode des „Vorfällens“ hat eine Zeit lang in der Farbenindustrie eine bedeutende Rolle gespielt, da die Beobachtung dieses Patentes übertragen wurde auf die Reinigung anderer Naphtolmono- und disulfosäuren. Es ist auffallend, dass die trübfärbenden Componenten die grösste Neigung haben sich mit gewissen Diazoverbindungen am leichtesten zu vereinigen. Man kuppelt sie also gleichsam aus der alkalischen Rohlösung heraus, salzt sie aus und gewinnt nun erst, nach der Filtration, die reinen Farbstoffe nach den bekannten Methoden. Heute dürfte das Verfahren nur noch vereinzelt in Gebrauch sein, da die Fortschritte der Technik in der Darstellung der Ausgangsmaterialien erlauben, die gewünschten Substanzen in grösster Reinheit direct zu gewinnen.

Zum Vorfällen werden am besten benutzt die Diazoverbindungen des Anilins, Toluidins oder Xylidins. Durch einen Laboratoriumsversuch wird festgestellt, wieviel von der geeigneten Diazoverbindung erforderlich ist, erstens, um die Verunreinigung und zweitens, um die Schäffersche Säure auszufällen, und die Resultate dann übertragen auf die ganze Menge der zu reinigenden Naphtolschmelze. Beide Niederschläge werden besonders filtrirt und endlich das Filtrat für sich verarbeitet, aus dem man dann in den meisten Fällen direct die vollkommen reinen und klaren Combinationen darstellen kann.

Pat. 26 642, (Société anonyme); Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Brom auf: [b.m- und p-Sulfanilsäure- und Anilindisulfosäure-azo] n.2.Naphtol.OH. — 27 346, Freund's Pat. — 29 017, (M.): Löslichmachen wasserunlöslicher Farbstoffe durch Behandlung mit Bisulfit. —

Pat. 32 291, Kl. 22, Leo Vignon in Lyon. V. z. D. v. orangerothen und violetten Azofarbstoffen durch Einwirkung von Diazokörpern auf α-Naphtoldisulfosäure. Vom 27. Febr. 1884.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche sich in sauren Bädern langsam auf der thierischen Faser fixiren, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der Amine und ihrer Sulfoderivate, insbesondere des

Xylidins Amidoazobenzols
und deren Sulfoderivate,

auf α-Naphtoldisulfosäure einwirken lässt.

Die Disulfosäure entsteht, wenn man 1 Theil 1. Naphtol mit 3 Theilen Schwefelsäuremonohydrat 8—10 Stunden auf 100—110⁰ C. erhitzt, dann die Schmelze in Wasser giesst, kalkt und das Natronsalz herstellt. Man erhält aus ihm in der üblichen Weise Azofarbstoffe, und zwar, wenn man combinirt mit der Diazoverbindung von

Anilin einen Körper, der Wolle	orange färbt,	
Sulfanilsäure und ihren Homologen .	ein rothstichiges Orange	
Naphtylamin	„ Rothviolett	vergl. (n) n. OH. Fbst.
1.4. Naphtylaminsulfosäure	„ Violett	
Amidoazobenzol	„ Rothviolett	vergl. ((b) b) n. OH. Fbst.
Amidoazobenzolsulfosäure und Homologe	„ Violett	

Pat. 33916, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Leipzig-Lindenau. Verf. zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren. Vom 19. April 1884.

Patentanspruch bezieht sich nicht auf die Darstellung von Farbstoffen! Die Naphtoldisulfosäuren werden getrennt, indem man die sauren oder neutralen Natrium- oder Calciumsalze mit concentrirter Kochsalzlösung behandelt.

Man erhält durch Combination:

der Diazoverbindung von		Färbung:		Färbung:
Anilin	mit der in Salzwasser löslichen 2. Naphtol. 6.8. disulfosäure	orange	mit dem in Salzwasser unlöslichen Theil der 2. N'ol-3.6. disulfosäure	rothorange
o-Toluidin		orangeroth		gelbl. ponc.
p-Toluidin		desgl.		gelbl. ponc.
Xylidin		gelbl. ponceau		ponceau
Cumidin		ponceau		röthl. ponceau
1. Naphtylamin		gelbl. bordeaux		blau bordeaux
2. Naphtylamin		ponceau		blau ponceau
2. N'ylam. 6. slfs.		kirschroth		kirschroth
2. N'ylam. 8. slfs.		gelbl. ponceau		blau ponceau

Die Abscheidung des R-salzes nach diesem Verfahren ist keine vollständige, es wird deshalb auch nur noch vereinzelt in der Technik angewandt.

Pat. 34 299, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. V. z. D. von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thio-p-toluidins auf Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren. Vom 25. Juni 1885.

Patentanspruch: V. z. D. von Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung des Thioparatoluidins auf die Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine.

Das Thioparatoluidin wird nach der Vorschrift von Merz & Wight (Ber. 4, 393) gewonnen. Es schmilzt bei 103° C. und krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in grossen benzoësäureähnlichen Blättern. Sein salzsaures Salz ist in Wasser leicht löslich, aus Salzsäure umkrystallisirt erhält man es in farblosen Prismen. Durch Nitrit lässt es sich leicht in seine wasserlösliche Tetrazoverbindung verwandeln. Zu dem Zwecke werden 40 kg Thioparatoluidin: $NH_2 . C_6H_3 . (CH_3) . S . (CH_3) . C_6H_3 . NH_2$ mit 120 kg Salzsäure in 500 l Wasser und Eis gelöst und mittels 26 kg Nitrit in 100 l Wasser bei ca. 50° C. tetrazotirt. Nach 3stündigem Rühren wird die Tetrazolösung zur Combination verwandt. Die mit ihrer Hülfe erzeugten Farbstoffe haben bisher eine technische Verwerthung nicht gefunden.

Pat. 35 788, (Dahl & Co. in Barmen): [b. Anilin-, Toluidin-, Xylidinazo] n. geschwefelte Naphtole. OH. —

Pat. 35 790, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. — V. z. D. eines neuen Thioparatoluidins, sowie von Azofarbstoffen mittels desselben. Vom 7. Nov. 1885; erloschen Nov. 1887.

Patentansprüche: 1. V. z. D. eines neuen Thioparatoluidins (= Dehydrothioparatoluidin) durch Erhitzen von 2 Molecülen Paratoluidin mit einem Molecül Schwefel auf 175—185° C. bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung;

2. V. z. D. von Azofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Molecül der Diazoverbindung des neuen Thioparatoluidins auf ein Molecül Naphtol- oder Naphtylaminsulfosäure.

Nachdem erkannt wurde, dass das durch den Schmelzprocess entstehende Product Dehydrothioparatoluidin: $CH_3 . C_6H_3 \genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-S-} C - C_6H_4 . NH_2$ ist, nimmt man zur Erzielung besserer Ausbeuten eine grössere Schwefelmenge als einem Molecül entspricht. 100 kg p-Toluidin werden nach der Patentvorschrift mit 28 kg Stangenschwefel zusammengeschmolzen und unter fortwährendem Rühren, bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, langsam bis auf 185° C. erhitzt. Der Process ist nach etwa 24 Stunden beendet. Aus der Schmelze entfernt man das unveränderte

p-Toluidin durch Abblasen mit Wasserdampf, digerirt dann mit concentrirter Säure und giesst nun in kaltes Wasser, wodurch sich das neue Schwefelproduct des p-Toluidins als gelbes Pulver abscheidet, während das Merz & Wight'sche Thioparatoluidin : $NH_2 . (CH_3) C_6H_3 . S . C_6H_3 . (CH_3) . NH_2$, sowie sonstige Verunreinigungen in Lösung bleiben. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Dehydrothioparatoluidin in gelben Schüppchen. Es löst sich in nicht zu stark verdünnter heisser Salzsäure mit gelber Farbe auf, beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz grösstentheils aus. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Säure und Base. Titrirt man eine stark saure Lösung mit Nitrit, so ergiebt sich das Vorhandensein nur einer diazotirbaren NH_2-gruppe. Man verfährt folgendermaassen:

40 kg des ganz fein gemahlenen Dehydrothioparatoluidins werden mit 60 kg gewöhnlicher Salzsäure zusammengerührt, nacher mit Eis versetzt und durch Wasserzusatz auf 400 l gestellt. Dann giebt man langsam die 20proc. Lösung von 12 kg Nitrit hinzu, mit der Vorsicht, dass man mit weiterem Nitritzusatz immer so lange wartet, bis die Nitritreaktion verschwunden ist. Die Diazotirung verläuft träger als bei den meisten anderen Basen. Combinirt man sie mit 65 kg 2 . n'ol . 3 . 6 . disulfosaurem Natron in sodaalkalischer Lösung, so entsteht das Dahl'sche

Thiorubin, welches nur kurze Zeit im Handel gewesen ist. Es ist ein rothbraunes, in Wasser fuchsinroth lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gelbbraunen Niederschlag, Natronlauge macht sie etwas blauer. In Schwefelsäure löst sich der Farbstoff blauroth, beim Verdünnen erhält man eine gelbbraune Fällung. Er zieht im sauren Bade langsam auf die Wollfaser; die rothen Färbungen zeichnen sich durch Waschechtheit, weniger durch Lichtechtheit aus. — Friedl. I. 535; Bemerkung zu Pat. 34 299; Sch.-Jul. II. 68; Chemische Indust. 9, 216; Lefèvre 547.

Pat. 36 491, (M.): [b . A.-azo] n . 2 . Naphtol . 6 . 8 . disulfosäure . OH. Friedl. I. 382. — 38 310: Leipziger Anilinfabr. Beyer & Kegel: [b . Safranine-azo] n . 2 . Naphtolmono- und disulfosäuren . OH. —

Pat. 40 571, Kl. 22, Schoellkopf Aniline and chemical Company in Buffalo. V. z. D. einer neuen Naphtoldisulfosäure und von Farbstoffen aus derselben. Vom 23. Dec. 1885.

Patentansprüche: 1. V. z. D. einer α-Naphtoldisulfosäure S, darin bestehend, dass Naphtalin-α-monosulfosäure nitrirt, die Nitrosäure reducirt und von den zwei entstandenen Amidonaphtalin-α-monosulfosäuren diejenige, deren Natronsalz schwer löslich ist (Säure S) entweder diazotirt, dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Naphtol-α-monosulfosäure über-

geführt und weiter sulfurirt wird, oder indem man die Säure S weiter sulfurirt, dann diazotirt und in Naphtoldisulfosäure überführt;

2. V. z. D. rother Farbstoffe durch Combination der Naphtoldisulfosäure S mit den Diazoverbindungen von Anilin, 1. Naphtylamin, 2. Naphtylamin und Amidoazobenzol;

3. V. z. D. eines gelben Farbstoffes durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtoldisulfosäure S.

Im Laufe der Zeit sind die Naphtol- und die entsprechende Naphtylamindisulfosäure S, welche zunächst nur in ganz beschränktem Maasse in der Technik Anwendung gefunden hatten, von grosser Bedeutung geworden, da man aus ihnen die 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure und die 1.8. Amidonaphtol. 4. sulfosäure herstellt. Sie sind als prim. Componenten in einer ganzen Reihe von primären und ($\alpha\alpha$) Disazofarbstoffen enthalten.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Naphtoldisulfosäure S dient die Naphtalin. 1. monosulfosäure. Nitrirt man sie in concentrirt schwefelsaurer Lösung bei niederer Temperatur mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure, so entstehen 2 Mononitrosulfosäuren (die 1.5 und 1.8. Säure), welche durch Reduction in die entsprechenden 1.5 und 1.8. Amidonaphtalinsulfosäuren übergehen. Da das Natriumsalz der 1.8. Säure S in alkalischer Lösung bedeutend schwerer löslich ist als das 1.5. Salz L, so lassen sich beide leicht von einander trennen. Diazotirt man die 1.8. Naphtylaminsulfosäure S und kocht auf, so scheidet sich das sehr schwer lösliche 1.8. Naphtosulton von folgender Constitution

O—SO_2

aus. Es ist in dem Patent fälschlich als Naphtolmonosulfosäure S bezeichnet worden.

1. Weg zur Darstellung der 1. Naphtol. 4. 8. disulfosäure S aus 1. 8. Naphtosulton S:

100 kg 1.8. Naphtosulton werden in 2 bis 300 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam eingetragen und im Wasserbade so lange erwärmt, bis alles in Disulfosäure übergegangen ist, was man daran erkennt, dass eine in Wasser gegossene Probe vollkommen löslich ist. Dann wird die Schmelze auf Eis ausgeschöpft und auf übliche Weise das Natronsalz hergestellt, wobei Spaltung des Sultonringes stattfindet, und die wirkliche 1. Naphtol. 4. 8. disulfosäure entsteht. Die Sulfurirung geht auch ohne

Erwärmung vor sich, wenn man längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur rühren lässt.

2. Weg zur Darstellung der 1.Naphtol.4.8.disulfosäure S aus 1.Naphtylamin.8.sulfosäure S.

Anstatt die Naphtylaminsulfosäure S zuerst in das Naphtsulton überzuführen und aus dieser dann die neue Naphtoldisulfosäure S zu gewinnen, stellt man zunächst die 1.Naphtylamin.4.8.disulfosäure dar, indem 100 kg 1.8.N'aminsulfosäure bei gewöhnlicher Temperatur in 300 kg Oleum 10proc. SO_3 eingetragen werden. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade, bis eine Probe vollständig in Wasser löslich ist und auf Alkalizusatz grüne Fluorescenz zeigt. Die fertige Schmelze wird in Wasser gegossen, gekalkt und das Natronsalz hergestellt. Letzteres krystallisirt aus heissen wässrigen Lösungen aus. 50 kg des trockenen Salzes werden in 50 l Wasser gelöst, mit 22 kg Schwefelsäure 66° B. versetzt und bei 5 bis 10° C. mittelst 10 kg Nitrit in 20proc. Lösung diazotirt. Nach einigen Stunden lässt man die Diazoverbindung in angesäuertes, kochendes Wasser einlaufen. Aus der so gebildeten Oxysäure gewinnt man nach bekannter Methode das Natronsalz. Dieses Natronsalz der 1.Naphtol.4.8.disulfosäure wurde gekuppelt mit den Diazoverbindungen der folgenden Körper:

Anilin
Toluidin
Xylidin } und deren Homologen sowie den Sulfosäuren dieser Körper,

ferner mit

1.Amidonaphtalin
2.Amidonaphtalin } oder Amidoazobenzol und dessen Homologen } und den Sulfosäuren dieser Körper.

Man findet die folgenden Bezeichnungen für N'oldislfs. S-Combinationen: (G. Schultz, Chemie d. Steinkohlentheers, II. Aufl., Bd. II, pag. 214, 215).

[b.Anilin-azo] n.1.N'ol.4.8.disulfosäure S.OH = Cochenillescharlach R ist nur vorübergehend im Handel gewesen.

[b.m-Xylidin-azo] n.1.N'ol.4.8.disulfosäure S.OH = Wollscharlach S. Braunrothes Pulver, in Wasser mit gelbrother Farbe löslich; mit Salzsäure blauroth, mit NaOH gelbroth werdend. Concentr. Schwefelsäure löst es kirschroth; mit Wasser verdünnt entsteht eine rothe Lösung. W. färbt Wolle im sauren Bade roth. (Sch.-Jul. III. 49); Lehne Nr. 32; Handb. 726; Amer. Pat. 333035; Engl. Pat. 15775/1885; Friedl. I. 395; Lefèvre 193.

Pat. 40893; s. S. 61. — 42270, (A.): [b.Anilin-azo] n.Dioxynaphtalinsulfosäure (Pat. 42261) $(OH)_2$; s. S. 62. —

Pat. 42 304, Kl. 22, Schoellkopf, Aniline and chemical Company in Buffalo. Neuerung in dem durch Pat. 40 571 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen. Zusatz zu Pat. 40 571. Vom 28. Jan. 1886.

Patentansprüche: Die Darstellung der im Pat. 40 571 erwähnten rothen Farbstoffe in der Weise, dass man die durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhaltene 1. Naphtylamin. 4. 8. disulfosäure mit Diazoverbindungen von

Anilin	1. Amidonaphtalin	Amidoazobenzol
Toluidin	2. Amidonaphtalin	
Xylidin		

und deren Sulfosäuren

zusammenlegt, das Product diazotirt und dann mit kochender verdünnter Schwefelsäure in die erwähnten rothen Farbstoffe überführt.

Vorliegendes Patent bietet die ersten patentirten Beispiele für die Umwandlung von Amidoazofarbstoffen in Oxyazofarbstoffe, wobei als Zwischenproducte die Diazoazoverbindungen dargestellt werden müssen, die dann mittelst kochender verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dadurch in die Naphtolfarbstoffe übergeführt werden.

Beispiel: 121 kg m-Xylidin werden mit 300 kg Salzsäure 20° B. in 1000 l Wasser und Eis gelöst. Bei dem nun folgenden Diazotiren mittelst 70 kg Nitrit in 20proc. Lösung soll die Temperatur 5° C. nicht übersteigen. Das gebildete Diazoxylolchlorid lässt man in eine titrirte Lösung von 350 kg 1. Naphtylamin. 4. 8. disulfosalz einlaufen. Nach 24stündigem Rühren, oder wenn die freie Diazoverbindung verschwunden ist, trägt man 150 kg Schwefelsäure 66° B. ein und diazotirt nach dem Abkühlen auf 4 bis 6° C. abermals mittelst 70 kg Natriumnitrit. Die fertige Diazoazoverbindung lässt man in kochendes Wasser einlaufen, das mit 150 kg Schwefelsäure von 50° B. angesäuert ist. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich derselbe rothe Farbstoff, welcher entsteht, wenn die im Pat. 40 571 beschriebene 1. Naphtol. 4. 8. disusfosäure in alkalischer Lösung mit Diazo-m-xylol combinirt wird.

Pat. 43 433, Kl. 8, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken. 28. Aug. 1887; 2. Jan. 1888.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von in Wasser unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser für Druckereizwecke, darin bestehend, dass man zuerst eine nach der üblichen Weise dargestellte Diazo- oder Tetrazoverbindung von

Anilin	1 . oder 2 . Naphtylamin	Benzidin, vergl. (aa) Fbst.
Toluidin	vergl. (n) n . OH . Fbst. S. 182	Tolidin
Xylidin	Amidoazobenzol } vergl.	Diamidodiphenoläther
Cumidin	Amidoazotoluol } ((b) b) n . OH	—
—	Amidoazoxylol } Fbst.	—

oder Gemenge derselben mit einer der in den Druckereien üblichen Verdickung anrührt, aufdruckt und kalt verhängt, dann das so behandelte Gewebe durch eine alkalische Lösung von Phenol, Resorcin, 1 . oder 2 . Naphtol, oder Dioxynaphtalin oder deren Salze passiren lässt.

Diese Methode der Färberei hat in neuerer Zeit, namentlich seit Einführung des p-Nitranilinroths, eine ungeahnte Ausdehnung gefunden, da sich derartige Färbungen oft durch Haltbarkeit und Billigkeit auszeichnen.

Pat. 48 465, Dahl & Co. in Barmen; vergl. (b) b . OH . Farbstoff. S. 98. Im Handel:

Thiazinroth G: (B.): [b . Primulin-azo] n . 2 . 6 . Naphtolsulfosäure . OH und Thiazinroth R: (B.): [b . Primulin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH werden zum Färben von Wolle und Baumwolle benutzt. Die Färbungen sind wenig licht-, aber gut walkecht. — Friedl. II. 294; Sch.-Jul., Register; Lefèvre, Register.

Pat. 49 872, Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg: V. z. D. von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus 1 . 2 . Naphtohydrochinon-6 . sulfosäure. S. 182. —

Pat. 49 979, Kl. 22, Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg. Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. v. Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus α-β-Dioxynaphtalin. Vom 3. Februar 1889 ab; ausgelegt den 4. Juli 1889; ertheilt den 30. Oktober 1889.

Patentansprüche: 1. Die Darstellung eines zum Färben und Bedrucken von Baumwolle unter Mitwirkung von Metallbeizen geeigneten Farbstoffes aus Diazobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.

2. Die Darstellung eines ähnlichen Farbstoffes aus Diazonitrobenzolsalzen und α-β-Dioxynaphtalin.

3. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus Diazobenzolsulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

4. Die Darstellung eines Metallbeizen färbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure entstehenden β-Diazonaphtalin-β-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

5. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der schwer löslichen, aus β-Naphtylamin durch directe Sulfurirung entstehenden β-Naphtylamin-α-monosulfosäure gebildeten β-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

6. Die Darstellung eines Metallbeizen anfärbenden Wollfarbstoffes aus der durch Diazotirung der Piria'schen Naphtionsäure erhaltenen α-Diazonaphtalin-α-sulfosäure und α-β-Dioxynaphtalin.

Als event. geeignet zum Färben gebeizter Baumwollstoffe haben sich besonders diejenigen Combinationen des 1.2. Dioxynaphtalins erwiesen, deren ursprüngliche Diazoverbindung keine Sulfosäure enthält, während die entsprechenden Azoverbindungen, in deren erstem Gliede Sulfogruppen vorhanden sind, zum Färben gebeizter Wollwaaren Verwendung finden können. Die genannten Farbstoffe sind an sich orangeroth oder braun, vereinigen sich indessen mit Chromoxyd und basischen Chromsalzen zu rothen bis stark blauvioletten Lacken.

Trägt man z. B. in die kalte wässrige Lösung von 160 Theilen 1.2. Dioxynaphtalin (am besten darstellbar aus Nitroso. 2. naphtol) und 150 Theilen Natriumacetat die wässrige Anschlemmung von 184 Theilen p-Diazobenzolsulfosäure ein, so erhält man eine orangerothe Lösung, aus welcher der gebildete Farbstoff ausgesalzen werden kann. Er färbt ungebeizte Wolle orange, dagegen Wolle, die vorher mit Alaun angesotten wurde, aus siedendem Bade granatroth, chromirte Wolle tiefrothviolett. — Vergl. ferner: Amerik. Pat. 420 372; 420 373; 420 374; Franz. Pat. 197 396; Engl. Pat. 2499/1889.

Pat. 51 331, Kl. 22, Clayton Aniline Company, Limited in Clayton bei Manchester. V. z. D. v. wasserlöslichen Azofarbstoffen aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin. Vom 10. Juli 1889; ausgelegt den 28. Okt. 1889; ertheilt den 12. Febr. 1890.

Patentanspruch: Verfahren zur Löslichmachung derjenigen Farbstoffe, welche bei der Combination der diazotirten Sulfosäuren

1. des Dehydrothiotoluidins,
2. der sogenannten Primulinbase und
3. des Gemisches der beiden mit β-Naphtol entstehen, darin bestehend, dass dieselben in Ammoniaksalze übergeführt werden.

Während die Kali- und Natronsalze der Combinationen: [b. Dehydrothiotoluidinsulfosäure-azo] n. 2. N'ol. OH (bez. [b. Primulin-azo] n. 2. N'ol. OH): Clayton Tuchroth, Stanleyroth, in Wasser unlöslich sind, haben sich die Ammoniaksalze als löslich erwiesen. Besonders werthvolle Eigenschaften soll der erstere besitzen, da die damit erzielten Färbungen auf

Wolle und Seide eine sehr reine rothe Nüance besitzen und gegen Licht und Seife verhältnissmässig beständig sein sollen. Der Farbstoff ist auch zum Drucken geeignet, da sich beim Dämpfen Ammoniak abspaltet, wodurch sich der dann unlöslich gewordene Farbstoff auf der Faser fixirt.

Aehnliche Eigenschaften kommen der zweitgenannten Combination zu.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus ungereinigtem techn. Primulin (Dehydrothio-p-toluidin- plus Primulinbasesulfosäure) lässt man eine Lösung von 100 kg der letzteren und 10 kg Natriumnitrit in 3000 l Wasser zu einem abgekühlten Gemisch von 130 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,16) mit 1000 l Wasser fliessen und fügt nach beendeter Reaktion die Diazoflüssigkeit zu einer stets ammoniakalisch gehaltenen Lösung von 21 kg 2 . Naphtol in 500 l Wasser. Nach längerem Rühren wärmt man langsam auf und fällt den Farbstoff durch Kochsalz.

Pat. 56 651, Dahl & Co., übertragen auf (B.): [b . Thioxylidin-A.-azo] n . 2 . Naphtol . 6 . mono- und 3 . 6 und 6 . 8 . disulfosäure . OH. — 57 484, (B.): [b . ψ-Cumidin-azo] n . ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure . OH. — 57 557, Remy, Ehrhardt & Co. in Neuwied-Weissenthurm: [b . Amidobenzenylphenylamidomercaptan-azo] n . 2 . N'ol . 8 . mono- und 3 . 6 . disulfosäure . OH. — 57 907, (B.): [b . Anilin-, o- und p-Toluidin-, Xylidin-, ψ-Cumidin-azo] n . ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure . OH. Zus. zu 57 484. — 65 143, (M.): [b . A.-azo] n . Naphtoltrisulfosäuremonamid. — 58 271, Friedl. III. 614. — 58 618, (By.): [b . A.-azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . disulfosäure . $(OH)_2$.

Pat. 59 594, Kl. 12, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem V. z. D. der fuchsinrothen Azofarbstoffe des Pat. 54 116. Zweiter Zusatz zum Pat. 54 116. Vom 16. Sept. 1890; ausgelegt am 19. April 1891; ertheilt den 30. Sept. 1891.

Patentanspruch: Neuerung in dem V. z. D. der Azofarbstoffe des Pat. 54 116, darin bestehend, dass man die durch Combination der im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen mit Naphtoldisulfosäure (S) des Pat. 40 571 zu erhaltenden Azofarbstoffe mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefässen auf höhere Temperaturen erhitzt.

Es ist von besonderem Interesse, dass die einfachen Combinationen mit der 1 . N'ol . 4 . 8 . disulfosäure S in der Alkalischmelze die in 8 . stehende Sulfogruppe verhältnissmässig leicht gegen Hydroxyl austauschen und dadurch in die durch Pat. 54 116 beschriebenen Azofuchsine übergehen.

Beispiel: 1 Gewichtstheil des Farbstoffes: [b . Toluidin-azo] n . 1 . N'ol . 4 . 8 . disulfosäure . OH_2 wird eingetragen in 2 Gewichtstheile Natronlauge 80 % und so lange auf 200—210° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure beim Lösen in Wasser eine rein

fuchsinrothe Farbe zeigt. Wird die Schmelze alsdann neutralisirt, so fällt der Farbstoff aus; er besitzt die im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften.

Ganz ähnlich erhält man die anderen bekannten Azofuchsine.

60494, (By.): Fbst. für Druck und Färberei: [b. Amidobenzoësäuren- u. dergl. azo] n. 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäuren. $(OH)_2$. — 60777, (By.): [b. A.-azo] n. δ-Sulfamidsulfosäure. OH.

Pat. 61692, Kl. 22, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. v. wasserlöslichen, violetten bis blauen Farbstoffen aus Diazosafraninen. Vom 20. März 1891 ab; ausgelegt den 2. Juli 1892; ertheilt den 17. Febr. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. violetten bis blauen Farbstoffen von besonderer Alkalibeständigkeit und Lichtechtheit, darin bestehend, dass man die wasserunlöslichen Farbstoffbasen, welche durch Combination der Diazoverbindungen aus Phenosafranin oder Safranin T (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin) oder Safranin AS (aus Amidodimethylanilin, o-Toluidin und p-Toluidin) mit α- oder β-Naphtol entstehen, durch Behandeln mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, in wasserlösliche Salze überführt.

Indoïnblau B: (B.), (G.) ist die von Julius 1891 erfundene und nach dem Verfahren des Pat. 61692 hergestellte Combination: [b. Safraninazo] n. 2. N'ol. OH. Man diazotirt 7 kg Safranin T (durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. Toluylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin erhalten) in eiskalter 1%iger Lösung durch Zugabe von 20 l einer 10%igen Nitritlösung und 23 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,15. Die erhaltene blaue Diazoflüssigkeit lässt man unter Rühren einfliessen in eine eiskalte Auflösung von 3 kg 2. Naphtol in 160 l Wasser und 23 kg Natronlauge 40° B. Den nach mehrstündigem Rühren abgeschiedenen Niederschlag filtrirt man ab, suspendirt ihn in 400 l Wasser und versetzt bei 30—40° C. mit 45 kg Salzsäure, wodurch die zunächst entstandene violette Lösung wieder vollständig gefällt wird. Der Farbstoff wird entweder als Paste oder als bronceglänzendes Pulver in den Handel gebracht. Aus seiner violetten wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten, Natronlauge einen schwarzvioletten Niederschlag. In Schwefelsäure löst er sich mit schmutzig gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Blaugrün und Blau in Violett übergeht. Seine Färbungen auf tannirter oder ungebeizter Baumwolle zeichnen sich durch ihre blauen indigoähnlichen tiefsatten Töne aus und besitzen eine vortreffliche Licht- und Waschechtheit. Er wird ausserdem mit Vortheil zum Färben von Seide

benutzt. — Friedl. III. 795; Sch.-Jul. III. 73; Amerik. Pat. 524 251; 524 252; 524 253; Engl. Pat. 4543/1891; Franz. Pat. 212 276; Handb. 691; Lefèvre 217; 459; 461.

Pat. 63 951, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. V. z. D. eines rothen Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin. Vom 20. Oct. 1888 ab; ausgelegt 11. Jan. 1892; ertheilt 29. Juni 1892.

Patentanspruch: V. z. D. eines blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man die aus Dehydrothio-m-xylidin (Schmelzpunkt 107^0) erhaltene Diazoverbindung mit α-Naphtol-ε-disulfosäure (Pat. 45 776) combinirt.

Erika B: (A.), (R. F.) ist das von G. Schultz erfundene Natriumsalz der Combination: [b. Dehydrothio-m-xylidin-azo] n. 1. N'ol. 3. 8. disulfosäure ε (OH). Die Thioamidbase entsteht, wenn man 40 kg m-Xylidin mit 10 kg Schwefel so lange im Oelbade auf 185 bis 195^0 erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Die erkaltete Schmelze löst man auf in einem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser und fällt dann das Sulfat der Base durch Zusatz von Wasser aus. 16 kg desselben werden in 120 kg Salzsäure von 12^0 B. gelöst. In diese Lösung lässt man eine Lösung von 3,5 kg Nitrit in 25 l Wasser einlaufen und verdünnt sodann auf 900 l. Diese Diazolösung trägt man dann ein in eine stets soda-alkalisch gehaltene Auflösung von 17,4 kg 1. N'ol. 3. 8. disulfosaurem Natron in 560 l Wasser, filtrirt nach 12stündigem Rühren den Farbstoff ab, löst ihn in 4500 l Wasser, kocht $^1/_2$ Stunde lang unter Zusatz von frischgefälltem Aluminiumhydroxyd, filtrirt und salzt mittelst 1000 l Kochsalzlösung die Combination aus. — E. ist ein rothbraunes Pulver, aus dessen rother wässriger Lösung Salzsäure einen rothen, concentr. Natronlauge einen blaurothen Niederschlag fällt. In concentr. Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, beim Verdünnen entsteht eine rothe Fällung. Der Farbstoff wird benutzt zum Färben von Halbwolle, Halbseide und ungebeizter Baumwolle vom zartesten Rosa bis zum satten Blauroth, leider sind die Farben nicht besonders licht-, dagegen gut chlorecht, übertreffen allerdings nach beiden Richtungen hin die meisten ähnlichen substantiven Baumwollfarbstoffe. — Friedl. II. 294; III. 762; Handb. 604; Lehne Nr. 48; Ber. 22, 583; Amer. Pat. 418 657; Engl. Pat. 17 333/1888; Franz. Pat. 194 406; Lefèvre 553; 563; Sch.-Jul. III. 72.

Pat. 64 065, (B.): [b. A.-azo] n. δ-Naphtolsulfamidsulfosäure. OH. — 65 143, (M.): [b. A.-azo] n. Naphtoltrisulfosäuremonamid. OH. — 65 230, (A.): [b. Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure-azo] n. 2. N'ol. 6. sulfosäure und 1. N'oldisulfosäure S Pat. 40 571. OH. — 68 047, (A.): [b. Dehydrothio-m-

xylidin-azo] n . 1 . Naphtol . 4 . 8 . dislf. S . OH. — 68 048, (A.) [b . Dehydrothio-ψ-Cumidin-azo] n . 1 . N'ol . 4 . 8 und 3 . 8 . disulfosäure . OH. —

Pat. 73 251, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamid-Basen und monoalkylirten α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-dislfsrn. Vom 26. Jan. 1893 ab; ausgelegt den 18. Sept. 1893; ertheilt den 20. Dec. 1893.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von substantiven Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der durch Erhitzen von p-Toluidin, m-Xylidin bez. ψ-Cumidin mit Schwefel entstehenden einfach oder mehrfach geschwefelten Basen mit den monoalkylirten α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-dislfsrn. combinirt;

2. Ausführung des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung der α_1 α_4-Methoxy-, Aethoxy- bez. Benzyloxynaphtol-β_2 β_3-dislfs. einerseits, und von Dehydrothiotoluidin, Dehydrothioxylidin, Dehydrothiocumidin bez. Primulinbasis andererseits.

Die in den Patentansprüchen genannten einfach oder mehrfach geschwefelten Basen sollen ganz allgemein als Thioamidbasen bezeichnet werden. Combinirt man ihre Diazoverbindungen in alkalischer Lösung mit den monoalkylirten Dioxynaphtalindisulfosäuren, so erhält man rothe bis blaurothe substantive Azofarbstoffe, die sich durch Schönheit und Echtheit auszeichnen.

Monoalkyl . 1 . 8 . dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure gewinnt man, wenn man 2 Molecüle des sauren Natronsalzes der 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure (Chromotropsäure) mit 1 Molecül Kaliumcarbonat in Wasser löst, 2 Molecüle äthylschwefelsaures Natron hinzufügt, und 8 Stunden lang im Autoclaven auf 180 bis 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das saure Natriumsalz der 1 . 8 . Aethoxynaphtol . 3 . 6 . disulfosäure aus, während die unveränderte Chromotropsäure in Lösung bleibt. Wie es scheint wird diese Aethoxynaphtol . 3 . 6 . disulfosäure zur Darstellung einiger Geraninmarken, (By.) verwerthet, deren allgemeine Formel demnach sein würde: [b . Thioamidbasen-azo] n . 1 . Aethoxy . 8 . n'ol . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$, während andere als Componenten die 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure enthalten. — Friedl. III. 762; Lefèvre 547; 553; 562; Amer. Pat. 524 005; Engl. Pat. 3495/1893; Franz. Pat. 228 125.

Pat. 73 349, (By.): [b . ein- oder mehrfach geschwefelte Thiobasen-azo] n . 1 . Naphtol . 3 . slfs. OH; Engl. Pat. 4756/1893; Franz. Pat. 228 125; Friedl. III. 659. — 78 877; vergl. (b) n . OH . pr. Farbst. S. 68. — 79 029; vergl. (b) n . OH . pr . Fbst. S. 69. — 79 030; vergl. (b) n . OH . pr . Fbst. S. 70.

Pat. 79 171, Farbwerke Höchst. V. z. D. substantiver Azofarbstoffe mittels der Sulfosäure der aus p-Amidobenzylanilin erhaltenen acetonunlöslichen Thiobase. 2. Dec. 1893; 11. Jan. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der Sulfosäure der durch Pat. 75 674 geschützten acetonunlöslichen schwefelhaltigen Basis („Thiobasis") auf aromatische Amine, Phenole oder deren Sulfosäuren einwirken lässt;

2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens die Einwirkung der dort genannten Diazoverbindung auf folgende Körper:

β-Naphtoldisulfosäure R,
α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure (Nevile-Winther),
α-Naphtoldisulfosäure S (Pat. 40 571), Naphtoldisulfosäure (Pat. 38 281) (Rudolf & Gürke),
α-Naphtoldisulfosäure E (Pat. 45 776 und 52 724),
Schäffer'sche β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure,
α_1-Naphtol-α_4 β_2 β_3-trisulfosäure (Pat. 56 058),
α-Naphtosultondisulfosäure,
α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-disulfosäure (Chromotropsäure),
Dioxynaphtalinsulfosäure G,
α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure H,
m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin.

Die Farbstoffbildung wird erläutert an folgendem Beispiel:
[b. Thiobasis II. slfs.-azo] n. 1. 4. Naphtolsolfosäure. OH.

35 kg Thiobasis II. sulfosäure werden in 1000 l Wasser unter Zusatz von genügend Soda aufgelöst und bei gewöhnlicher Temperatur, nach Zusatz von 27 kg Salzsäure mit 7 kg Nitrit, gelöst im doppelten Gewicht Wasser, diazotirt. Die Diazotirung vollzieht sich rasch und vollständig, der Diazokörper ist in Wasser unlöslich.

Diese Flüssigkeit lässt man unter gutem Rühren einfliessen in eine Lösung von 30 kg 1.4. Naphtolslfs. Na. in 300 l Wasser und 15 kg calc. Soda. Der sich bildende Farbstoff löst sich klar auf. Man erwärmt die tiefrothe Lösung auf 60—70° C., filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff mit Kochsalz. Dieser und ähnliche Farbstoffe besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im essigsauren Bade seifen-, säure- und lichtecht anzufärben.

Diazotirte Thiobasis . II . sulfos. combinirt mit:	färbt ungebeizte Baumwolle
2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfosäure R	blauroth
1 . 4 . Naphtolsulfosäure (Nevile-Winther)	roth
1 . Naphtol . 4 . 8 . disulfosäure S	blaurosa
Naphtoldisulfosäure (Rudolf & Gürke)	blaurosa
α-Naphtoldisulfosäure ε (Pat. 45 776 und 52 724)	gelblich rosa
2 . 6 . Naphtolsulfosäure	gelbroth
1 . Naphtol . 3 . 4 . 6 . trisulfosäure (Pat. 56 058)	rosa
1 . 8 . Naphtosulton . 2 . 4 . disulfosäure	rosa
1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure, s. S. 70	rothviolett
2 . 8 . Dioxynaphtalin . 6 . sulfosäure	blauroth
1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure (H), s. S. 95	blauviolett
m-Phenylendiamin } vergl. (b) b . NH_2 . pr. Fbst. S. 55	gelborange
m-Toluylendiamin } vergl. (b) b . NH_2 . pr. Fbst. S. 55	rothorange

Pat. 79 214, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. eines rothen Azofarbstoffes aus p-Amidophenylbenzthiazol. 20. Oct. 1888; 7. Jan. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. eines Baumwolle direct gelblichroth färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man in dem Pat. 63 951 das daselbst angewendete Dehydrothioxylidin durch p-Amidophenylbenzthiazol ersetzt. —

Combinirt man die Diazoverbindung der schwefelhaltigen Base $NH_2 . C_6H_3 (S. N.) . C . C_6H_5$ mit 1 . Naphtol-ε-disulfosäure, so erhält man einen Körper, der Baumwolle gelblich rosa färbt, und sich als beständig gegen Alkalien, Säuren und die Einwirkung des Lichtes erweist.

Pat. 79 425; vergl. (b) b . OH . pr . Farbst. S. 45. — 79 583, Dahl: Diazoverbindungen combinirt mit der Bisulfitverbindung des Nitroso . 2 . naphtols. — 81 152; vergl. (b) n . OH . pr . Farbst. S. 72. —

Pat. 83 089, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. eines rothen Azofarbstoffes aus p-Amido-m-tolylbenzthiazol. Vierter Zusatz zu Pat. 63 951 v. 20. Oct. 1888; 2. Febr. 1895; 11. Sept. 1895.

V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Pat. 63 951 bez. seinen Zusätzen die dort angewandten Thiobasen durch p-Amido-m-tolylbenzthiazol ersetzt.

Man gewinnt das bisher unbekannte p-Amido-m-tolylbenzthiazol (cf. Franz. Pat. 216 086): $C_6H_4 \langle {S \atop N} \rangle C . C_6H_3 \langle {CH_3 \atop NH_2}$ (C_6H_3 . NH_2 mit CH_3) am zweckmässigsten wie folgt:

12,2 kg m-Xylidin, 10 kg Anilin und 12 kg Schwefel werden unter Umrühren 24—30 Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur, jede Stunde 8⁰ C. mehr, bis auf circa 190⁰ C. erhitzt. Die Reaction ist beendet, sobald die H_2S-entwicklung fast aufgehört hat. Man löst die erkaltete und zerkleinerte Schmelze alsdann in einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Schwefelsäure und Wasser und fällt aus der geklärten Lösung das Sulfat der Base durch Zusatz von mehr Wasser aus. Es wird mittelst Umkrystallisirens gereinigt; aus der Lösung scheidet man dann die Base durch Soda aus. Sie krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in gelben derben Krystallen, die bei 190⁰ C. schmelzen. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt grüngelb, bei starker Verdünnung bläulich; die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen und schmilzt bei 206⁰ C.

Combinirt man das p-Diazo-m-tölylbenzthiazol mit 1. Naphtoldisulfosäure ε, so entsteht ein rother Farbstoff, der sich von dem des Pat. 63 951 (Erika B des Handels) durch eine etwas gelbere Nüance unterscheidet

Pat. 84 893, (B): Zwk. z. D. v. Benzidinfarbstoffen. —

Pat. 85 233, Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. V. z. D. v. Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazogruppe enthalten, aus p-Amidobenzaldehyd. 25. Mai 1895; 28. Jan. 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazogruppe enthalten, darin bestehend, dass man

a) Die Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds mit den zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbaren Componenten vereinigt.

b) auf die so erhaltenen Azofarbstoffe aromatische Hydrazine einwirken lässt.

2. Die Ausführung des Verfahrens b) von Anspruch I auf der Faser.

3. Die specielle Anwendung des Verfahrens von 1 und 2 auf die folgenden Combinationen:

p-Amidobenzaldehyd + α-Naphtolmonosulfosäure N und W + Hydrazin,
" + α-Naphtolmonosulfosäure S + Hydrazin,
" + α-Naphtol-ε-disulfosäure + Hydrazin,
" + β-Naphtolmonosulfosäure Bayer + Hydrazin,
" + β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer + Hydrazin,
" + β-Naphtoldisulfosäure G + Hydrazin,
" + β-Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,
" + $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure + Hydrazin,

p-Amidobenzaldehyd + α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-disulfosäure + Hydrazin,

" + α_1 α_4-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure + Hydrazin,

" + α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,

" + Naphtionsäure + Hydrazin,

" + Resorcin + Hydrazin,

wobei unter der Bezeichnung Hydrazin die folgenden Substanzen verstanden sind: Phenylhydrazin, unsymmetrisches Methylphenyl- und Aethylphenylhydrazin, unsymmetrisches Diphenylhydrazin, sowie p-Dihydrazinodiphenyl.

Die Azofarbstoffe aus dem Amido-p-benzaldehyd zeigen ähnliche Nüancen und Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate des Diazotoluidins. Ganz auffallend ist alsdann der Farbenumschlag, welcher eintritt, wenn man ein Hydrazin auf dieselben einwirken lässt. So geht die orangefarbene Combination: [b.p-Amidobenzaldehyd-azo] n.2.N'ol.3.6.dislfs. OH durch Condensation mit Phenylhydrazin in einen intensiv violetten Farbstoff über, während sich der fuchsinrothe Körper: [b.p-Amidobenzaldehyd-azo] n.pr.1.8.Dioxyn'alin.3.6.dislfs. $(OH)_2$ in einen rein blauen Farbstoff verwandelt. Für diese Condensation ist es typisch, dass in den meisten Fällen eine Verstärkung der Nüance gegen Blau hin eintritt. Eine Ausnahme macht bisher die Combination: [b.p-Amidobenzaldehyd-azo] n.1.4. N'aminslfs. NH_2, deren rothe Nüance sich durch die Hydrazincondensation wenig verändert, während die Färbeintensität allerdings verdoppelt wird. Den grössten Einfluss auf die Nüance übt indessen nicht das Hydrazin aus, sondern der Component. Sulfosäuren der Phenyl- und Tolylhydrazine liefern im allgemeinen weniger intensive und weniger blaustichige Töne als die entsprechenden Basen; die Verschiedenheit der letzteren beeinflusst die Nüance kaum.

Ein Unterschied in der Lichtechtheit der Farbstoffe ist insofern zu constatiren, als die secundären Hydrazine, gegenüber den primären, die echteren liefern. Charakteristisch für sämmtliche Combinationen ist, dass sie durch Kochen mit Mineralsäuren zersetzt werden. Man färbt am besten mit „Weinsteinpräparat“ (saurem Natriumsulfat).

Eine ganz neue Verwendung ist für die Producte dadurch gegeben, dass sich die Combination mit dem Hydrazin sehr leicht auf der Faser bewerkstelligen lässt, wodurch namentlich im Woll- und Seidendruck sehr brillante Effecte erzielt werden können.

Die Wolle wird z. B. mit dem fuchsinrothen [b.p-Amidobenzaldehyd-

azo] n.pr.1.8.Dioxyn'alin.3.6.dislfs. $(OH)_2$, S. 73, vorgefärbt und dann mit einer Lösung des Hydrazinsalzes behandelt, oder mit einer verdickten Lösung desselben bedruckt. Durch Wärmezufuhr entwickelt sich dann eine intensive rein blaue Färbung, oder ein ebensolches Druckmuster. Nüancirt man durch Farbstoffe, welche durch Hydrazinsalz nicht verändert werden, so kann man die verschiedenartigsten Effecte erzielen.

Farbstoff aus diazotirtem p-Amidobenzaldehyd combinirt mit:	Nüance der gefärbten Wolle	Wollfärbung behandelt mit Hydrazin
1.4. Naphtolsulfosäure N und W	rothorange	violett
1. Naphtol.4.8. disulfosäure S	ponceau	blauviolett
1. Naphtol.4.6. disulfosäure	desgl.	desgl.
2. Naphtol.8. sulfosäure Bayer	gelborange	rothviolett
2. Naphtol.6. sulfosäure Schäffer	orange	violett
2. Naphtol.6.8. disulfosäure G	gelborange	rothviolett
2. Naphtol.3.6. disulfosäure R	gelbstichig ponceau	dunkelviolett
1.8. Dioxynaphtalin.4. sulfosäure } s. S. 73	fuchsinroth	blau
1.8. Dioxyn'alin.3.6. disulfosäure } s. S. 73	desgl.	desgl.
1.8. Amidon'ol.3.6. disulfosäure	desgl.	desgl.
α-N'amin + N'oldisulfosäure R	grauviolett	schwarz
1.4. Naphtylaminsulfosäure	roth	roth (?)
1.3. Dioxybenzol	gelb	braun

Pat. 85 932, Leop. Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. v. wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen. 12. Febr. 1895; 2. März 1896.

Patentanspruch: V. z. D. v. wasserlöslichen Azofarbstoffen durch Combination von Diazosafraninen und β-Naphtol bei Gegenwart von freien organischen Säuren.

Während das Indoinblau, s. S. 149: [b.Phenosafranin-azo] n.2.N'ol.OH nach Pat. 61 692 dargestellt wird durch Combination in ätzalkalischer Lösung und Ueberführung in Salze (!), wird die Kuppelung nach der verbesserten Casellaschen Vorschrift folgendermaassen ausgeführt:

35 kg Safranin S (1 Mol. p-Cresylendiamin, 2 Mol. o-Toluidin) werden in 1000 l Wasser gelöst und in der Kälte mit 25 kg Salzsäure und 7 kg Nitrit in die blaue, leicht lösliche Diazoverbindung übergeführt. Andererseits werden 14,4 kg 2.N'ol unter Zusatz von 4 kg NaOH in 1000 l Wasser gelöst, und die Lösung ganz schwach angesäuert, so dass das Naphtol sich in sehr feinem Zustande ausscheidet. Hierzu giebt man 20 kg essigsaures Natron und fügt dann die Diazoverbindung hinzu. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet, man wärmt etwas an und fällt den

Farbstoff mit Salzwasser. An Stelle des Natriumacetats kann man Bicarbonat anwenden.

Als brauchbare Safranine kommen das Phenosafranin und seine Homologen, sowie ihre Mono- und asymmetrischen Dialkylderivate zur Verwendung.

Pat. 87 976, (B.), Zwk. z. D. v. Benzidinfbst. —

Pat. 91 721, Kl. 22, Dahl & Comp. in Barmen. Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Safraninen und β-Naphtol. 31. Mai 1895; 20. März 1897.

Patentanspruch: V. z. D. v. wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen, darin bestehend, dass man gleiche Molecüle salzsauren, schwefelsauren oder salpetersauren Diazosafraninchlorids, -sulfats oder -nitrats und β-Naphtolnatrium oder -kalium unter Vermeidung sowohl überschüssiger Säure wie überschüssigen Alkalis auf einander einwirken lässt. Die zur Verwendung kommenden Safranine sind das Phenosafranin, das Safranin T und das Safranin A S.

Wasserlösliche Safraninazofarbstoffe entstehen nach dem Verf. der Pat. 61 692 (Siehe pag. 149), 85 932 (Siehe pag. 156) und nach demjenigen des Engl. Pat. 18 769/1893, wenn man die wasserunlösliche Combination, erhalten durch alkalisches Zusammenlegen, mit genügend Wasser auswäscht. Verfährt man nach den Angaben des vorstehenden Patentanspruches, so erhält man direct das lösliche Product im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{16}N_3(HCl) . n = n . Cl + C_{10}H_7 . ONa = C_{20}H_{16}N_3 . (HCl) . n$$
$$= n . C_{10}H_7 . OH + NaCl.$$

Es handelt sich demnach bei der Umwandlung des in Wasser unlöslichen Körpers in einen wasserlöslichen Farbstoff, nicht um Darstellung eines Salzes, sondern um Abspaltung von Natrium aus dem salzsauren [b. Safranin-azo] n . 2 . Naphtolnatrium ONa. Das kann entweder durch Behandlung mit Säuren (Pat. 61 692) oder durch Zersetzung des mit Wasser dissociirenden Natronsalzes geschehen (Engl. Pat. 18 769/1893).

Das Chlorwasserstoffmolecül, welches an der Imidogruppe des Safranins sitzt, ist nach neueren Untersuchungen von Fischer & Hepp so fest gebunden, dass es sogar in alkalischer Lösung nicht abgespalten wird; selbst unter diesen Umständen besitzt das (unlösliche) Azofarbstoffmolecül die Formel:

$$C_{20}H_{15}N_3 . H . \underline{\underline{(HCl)}} . n = n . C_{10}H_6 . ONa.$$

Beispiel: 36,5 kg Tolusafranin werden in 600 l Wasser gelöst, mit 25 kg gewöhnlicher Salzsäure (30,5 % HCl) versetzt und in der Kälte mit 7 kg Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man alsdann unter starkem

Rühren zu einer kalt gehaltenen Lösung von 16,7 kg 2.Naphtolnatrium in 500 l Wasser einfliessen. Anstatt das Diazosafranin zu 2.Naphtolnatrium zu geben, kann man mit gleichem Erfolge umgekehrt verfahren. Die Farbstoffbildung ist nach einigen Stunden beendet; man erhitzt zum Sieden, fällt mit Kochsalz und filtrirt heiss ab. Der Farbstoff ist identisch mit dem oben beschriebenen Indoinblau, S. 149.

Pat. 92015, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. wasserlöslichen Safraninazofarbstoffen. 30. Juni 1895; 9. April 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. leicht löslichen Azofarbstoffen aus Safraninen darin bestehend, dass deren Diazoverbindungen mit β-Naphtol, bei Gegenwart von freier Salzsäure, combinirt werden.

2. Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung der Diazoverbindungen von Phenosafranin, Safranin aus Toluylendiamin, Anilin und o-Toluidin oder Dimethylphenosafranin.

Die Combination: [b.Safranin-azo] n.2.N'ol.OH ist bereits oben in verschiedenen Patenten beschrieben worden. Was neu und interessant an diesem Patent ist, ist die Beobachtung, dass sich 2.Naphtol bei Gegenwart freier Salzsäure glatt mit Diazokörpern zusammenlegen lässt. Man verfährt zur Darstellung des Indoïnblaues folgendermaassen:

5 kg Tolusafranin werden in 700 l Wasser gelöst, mit 21,7 kg Salzsäure spec. Gew. 1,035 versetzt und mit 1 kg Nitrit diazotirt. Andererseits werden 2 kg 2.Naphtol in 7,5 kg Natronlauge vom spec. Gew. 1,083 und 150 l Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren langsam in die Diazoflüssigkeit einlaufen gelassen. Nach 14stündigem Rühren erwärmt man, filtrirt und fällt aus dem sauren Filtrat den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der getrocknete Farbstoff ist ohne weiteres in Wasser gut löslich und färbt gebeizte Baumwolle in blauen Tönen an.

Ferner die Patentanmeldungen:

C. 2643, Kl. 22, Clayton Aniline Company, Limited in Clayton bei Manchester. Darstellung neuer zum Drucken und Färben geeigneter Farbstoffe. Vom 23. Juli 1888; Juni 1889 versagt.

Patenanspruch: Darstellung von Azoverbindungen, indem man Primulin diazotirt und mit Phenolen combinirt, und nachherige Behandlung dieser Verbindungen mit Natriumbisulfit.

Das Verfahren bietet gegenüber demjenigen des Pat. 51331 keine Vortheile, so dass eine technische Verwerthung nicht stattgefunden hat. Bei der Behandlung mit Bisulfit geht die Azocombination in die Hydrazosulfosäureverbindung über, aus der sich beim Dämpfen unter Abspaltung der

schwefligen Säure der ursprüngliche, unlösliche Farbstoff zurückbildet. (Vergl. Pat. 29 067 Seite 50.)

Patentanmeldung: D. 1486, Kl. 22 (versagt!), Dahl & Co. in Barmen. V. z. D. einer neuen Monosulfosäure des 1. Naphtols und von Azofarbstoffen aus derselben. Vom 9. März 1883.

Patentansprüche: 1. V. z. D. einer neuen Monosulfosäure des 1. Naphtols aus der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure (durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure).

2. V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindung von:

Amidobenzol	Amidoanisol, s. S. 170	Amidoazobenzol	vergl.
Amidotoluol		Amidoazotoluol	((b) b) n. OH
Amidoxylol	Amidonaphtalin	Amidoazoxylol	Fbst.

und deren Sulfosäuren, s. S. 189.

auf die neue α-Naphtolmonosulfosäure. — Friedl. I. 390.

F. 2084: Friedl. I. 547. — F. 4154: Friedl. II. 275. — F. 6114: Friedl. III. 621. — W. 8291: Friedl. III. 801. — Ber. 30, 2598: Nölting und Wegelin: [b. Triazin aus Chrysoïdin und Benzaldehyd-azo] n. 2. Naphtol. OH. —

II. Art: (inact. b) n. OH. Oxyazofarbstoffe (I. 39). — Von den mancherlei bekannten diazotirbaren inact. b. Aminen spielen auch hier, wie in den vorangehenden entsprechenden Arten, nur das m- und p-Nitranilin und das Acet-p-phenylendiamin eine nennenswerthe Rolle, z. B. im Orange III, oder in jenen Zwischenproducten, die nach ihrer Umwandlung in (act. b) n. OH. Farbst. zur Darstellung von (b) Disazofarbstoffen dienen. — Den vornehmsten Platz nimmt das p-Nitranilinroth oder Nitrosaminroth, die Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. 2. Naphtol. OH ein, ein Pigmentfarbstoff, der in geradezu ganz erstaunlich grossen Quantitäten nach sorgfältigst ausgearbeiteten Methoden zumeist auf der Baumwollfaser erzeugt wird und namentlich zum Rothfärben und Drucken minderwerthiger Waare dient. Das Nitrosaminroth zeichnet sich durch vorzügliche Wasch- und sehr gute Lichtechtheit aus. Zumeist wird es mit Anilinschwarz bemustert. Man präparirt das Stoffgewebe oder auch die lose Baumwolle zunächst mit alkalischer 2. Naphtollösung, trocknet und verwendet sie sofort zur Färberei, indem man sie durch eine essigsaure Diazonitrobenzollösung zieht, die ständig auf gleichem Procentsatz an wirksamer Substanz gehalten wird.

Pat. 6715, Roussin & Poirrier: Darstellung von rothen und gelben Farbstoffen mittels der Diazoverbindungen des Nitranilins (vergl. Orseille-

ersatz: (inact. b) n . NH_2 . Fbst.). Orange III: (P.) ist das Natriumsalz der Combination: [inact. b . m-Nitranilin-azo] n . 2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfos. OH; rothbraunes, in Wasser und Schwefelsäure orangegelb lösliches Pulver. Salzsäurezusatz zur wässrigen Lösung erzeugt einen orangegelben Niederschlag. Es wird zum Färben von Wolle benutzt, die Färbungen sind indessen weder licht- noch schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 26; Lehne Nr. 20; Handb. 718; Schultz II. 2, 205; Stebbins, Chem. News 43, 58; Ber. 10. 525; Lefèvre 159; Pat. 22 038, S. 177.

Pat. 42 011, (B.), Zwk. z. D. v. substantiven (b) Disazofarbstoffen: [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . 1 . 4 . N'olsulfosr. OH. — 42 814, (B.); desgl. — 44 170, Dr. R. Nietzki in Basel: [inact. b . Nitro-A.-azo] n . α-Oxynaphtoësäure . OH. — 46 203, Derselbe: ähnliche Combinationen. — 49 979, O. N. Witt; übertragen auf (A.): Fbst. aus 1 . 2 . Dioxynaphtalin, welche Metallbeizen färben. — 58076, Dr. Herm. Koch in Marburg: [inact. b . Nitraniline-azo] n . 1 . Naphtol . 3 . 6 . 8 . trisulfosr. OH. S. 184. —

Pat. 65 080, Kl. 22, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St.-Denis in Paris. V. z. D. substantiver, von aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe. Vom 30. April 1891; ausgelegt den 3. Aug. 1891; ertheilt den 21. Sept. 1892.

Patentanspruch: Darstellung von Azofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im Seifenbad färben, durch Zusammenbringen der Diazoderivate von Monobenzoyl-p-phenylendiamin mit α-Naphtolslfs. (Névile & Winther) oder Resorcin, Monobenzoyl-p-phenylendiamin mit Naphtionsäure, β-Naphtol-β-slfs. oder β-Naphtoldislfs. (R-Salz), sowie durch Kuppeln der Diazoderivate des Monobenzoylbenzidins bez. -tolidins mit α-Naphtolslfs. (Névile & Winther) oder β-Naphtol-α-sulfosäure.

Die monobenzoylirten Phenylendiamincombinationen sollen, ähnlich den (b) Disazofarbstoffen, die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle seifenecht anzufärben, wodurch sie sich von den ähnlichen Acetylderivaten vortheilhaft unterscheiden. Ausserdem sind sie weit schwerer zu verseifen als diese. Gegen schweflige Säure sollen die Färbungen recht beständig sein.

Nach dem Verfahren dieses Patentes wird hergestellt das

Rose de Benzoyl: (P.). Es ist das von Chapins 1891 dargestellte Natriumsalz der Combination [inact. b (αα) . Monobenzoyl-o-tolidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH, und kommt als ziegelrother Teig in den Handel. Der Farbstoff wird benutzt, um ungebeizte Baumwolle rosa zu färben. — Sch.-Jul. III. 54; Lefèvre 215.

Pat. 65 143, (M.): [inact. b. Nitranilin-azo] n. Naphtoltrisulfosäure-monamid. OH. — 67 261, (By.). — 71 202, (G.): Schwarze, beizenfärbende Azofarbstoffe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure (Nigrotinsäure) in Combination mit der Diazoverbindung von Acet-p-phenylendiamin. — 72 544, (M.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. — 73 551, (By.): [inact. b. Nitro. A.-azo] n. 1. 8. Dioxyn'alin. 2. 4. dislfs. $(OH)_2$. — 74 699, (By.): Darstellung benzylirter Farbstoffe; vergl. (inact. b) b. OH. pr. Farbst. S. 74. — 78 877; vergl. (b) b. OH. pr. Farbst. S. 68. — 78 937, (By.); Zwischenkörper. — 79 425; vergl. (b) b. OH. pr. Farbst. S. 45. — 81 836, (C.): Farbst. aus 2. Amido. 8. naphtol. 6. sulfos. Zwischenkörper. — 84 991, (By.); Zwischenkörper für substantive Baumwollfarbst. — 86 100; Zwischenkörper. —

Pat. 89 091, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe aus m-Nitranilinsulfosäure des Pat. 86 097. Eingereicht am 27. Juni 1895; ertheilt am 12. Oct. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. gelber bis rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der m-Nitranilinsulfosäure des Pat. 86 097 auf Oxy- oder Amidoderivate oder Amidooxyderivate der Benzol- oder Naphtalinreihe, oder auf deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt, unter Anwendung folgender Combinationen:

[inact. b. m-Nitranilinsulfosäure (Pat. 86 079) -azo]	färbt Wolle		färbt Wolle
Salicylsäure	braungelb	β-Oxynaphtoësäure	bräunl. orange
Dimethylanilin	orange	1. 4. Naphtolslfs.	orange
Diäthylanilin	orange	2. 6. Naphtolslfs.	gelborange
Methyldiphenylamin	orange	2. 7. Naphtolslfs.	gelborange
Methylbenzylanilin	orange	2. 8. Naphtolslfs.	gelb
m-Phenylendiamin	gelbbraun	1. 8. Dioxyn'alin. 4 slfs.	blauroth
m-Toluylendiamin	gelbbraun	1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs.	roth
Diphenylamin	orange	Phenyl. 2. N'amin } (inact. b)	stumpfroth
(Vergl. S. 57, 78,		1. 4. N'aminslfs. } n. NH_2. db. Fbst.	gelbroth
96, 104 und 125.)		2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.	bläul. roth
		Amidon'olslfs. Pat. 53 023	bläul. roth

Die Azofarbstoffe, welche nach obigem Patentanspruch herstellbar sind, zeichnen sich vor den entsprechenden der bekannten Nitranilinsulfosäuren durch bedeutende Vorzüge aus. So besitzen z. B. die beiden Combinationen mit 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs. G bez. Dimethylanilin vor den isomeren der o-Nitranilinslfs. nicht nur eine grössere Reinheit der Nüance,

sondern sie zeigen auch eine weit bessere Beständigkeit gegen Alkali. Die Salicylsäureverbindung hat sich als vollkommen wasserecht erwiesen.

III. Art: (act. b) n . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 39): Nur als Zwischenkörper zur Darstellung von (b) Disazofarbstoffen, z. B. von Violettschwarz, technisch hergestellt. —

Pat. 42 011, (B.): Zwischenkörper: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. OH. — 42 814; desgl. — 67 261, (By.). — 71 202, (G.); Zwk. für substantive Farbst. — 72 544, (M.). — 74 699, (By.); vergl. (b) b . OH . pr . Farbst. S. 74. — 78 937, (By.); Zwk. — 81 836, (C.); Zwk. — 84 991, (By.); Zwk. — 86 100; Zwk. —

IV. Art: (auxo. b) n . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 39). — Von den diazotirbaren auxo. b . Aminen finden bis jetzt technische Verwerthung zur Fabrikation von Farbstoffen dieser Art: o-Anisidin, m-Amido-p-kresolmethyläther und p-Amidobenzyldimethylamin. —

Nicht patentirt ist das Azoeosin (By.), die von Duisburg erfundene Combination: [auxo. b . o-Anisidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure OH; rothes in Wasser roth lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen braunen Niederschlag; Schwefelsäure löst es carminroth, beim Verdünnen entsteht eine braune Fällung. Wolle wird durch A. eosinroth gefärbt. — Sch.-Jul. III. 67; Lehne Nr. 39; Handb. 724; Lefèvre 163.

Pat. 3224, Peter Griess; vergl. (auxo. b) b . OH . pr . Farbst. S. 49. —

Pat. 7217, Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des β-Naphtols auf Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether. Zusatz zu Pat. 3229. Vom 3. Dec. 1878.

Patentanspruch: Die Herstellung von Farbstoffen, welche entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des β-Naphtols auf die Diazoverbindungen der Phenole und Naphtole und deren Aether.

Hergestellt wurden die in der Tabelle (S. 163) genannten Farbstoffe.

Von technischer Bedeutung sind:

[auxo. b . o-Anisidin-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. R OH = Anisidinponceau, Anisolroth, Coccinin, scharlachrother Wollfarbstoff von ausserordentlich reiner Nüance.

[auxo. b . m-Amido-p-kresolmethyläther-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. R OH = Coccinin B: (M.): dunkelrothes Pulver; wässrige Lösung: kirschroth, durch Säurezusatz kaum merklich verändert, Natronlauge bewirkt Abscheidung eines braunen Niederschlages. Lösung in concentr. Schwefel-

Diazoverbindung von	combinirt mit	sie färben Wolle im sauren Bade
Amidophenol Amidokresol	den Naphtoldisulfosauren Salzen: G oder R	rothgelb
Amidophenolmethyläther Amidokresolmethyläther Amidophenoläthyläther Amidokresoläthyläther		roth bis blauroth
Amidonaphtolmethyläther } s. (auxo. n) Amidonaphtoläthyläther } n. OH. Fbst.		rothviolett bis violett

säure kirschroth. — Sch.-Jul. III. 69; Lehne Nr. 40; Schultz II. 2, 72; Friedl. I. 379; Lefèvre 185.

[auxo. b. m-Amido-p-kresoläthyläther-azo] n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs. R OH = Kresolroth.

Pat. 12451, Kl. 22, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren. Vom 3. Jan. 1879.

Patentansprüche: Verfahren zur Herstellung von gelben und rothen Farbstoffen durch Einwirkung 1. von Diazoanisolen aus dem Methyl-, Aethyl- und Amyläther des Amidophenols auf β-Naphtolmonosulfosäuren;

2. von Diazoanisolen aus den entsprechenden Aethern des Amidokresols und Amidonaphtols auf β-Naphtolmonosulfosäuren;

3. von Diazoanisolsulfosäuren aus den unter 1 und 2 genannten Anisolen auf die Naphtole, die Naphtolsulfosäuren und die Naphtoldisulfosäuren, soweit die letzteren nicht nach dem durch Pat. 3229 geschützten Verfahren gewonnen worden sind.

Unter „Anisole“ sind ganz allgemein verstanden die Aetherarten der Phenole, und insbesondere die vom Phenol und seinen Homologen, sowie von den Naphtolen abgeleiteten Verbindungen. Durch die Einführung der Aethoxygruppe wird der Farbstoffcharakter wesentlich verändert. So entstehen rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe aus den Diazoverbindungen der Phenol- und Kresoläther und violette, orseilleähnliche aus den Naphtoläthern und deren Sulfosäuren, während unter gleichen Bedingungen aus dem Diazobenzol und -toluol orangegelbe, aus Diazonaphtalin rothe Farbstoffe erhalten werden.

Zur Diazotirung wurden verwandt die folgenden Amidoverbindungen der Anisole:

1. $C_6H_4 . NH_2 (O . CH_3)$ Amidophenolmethyläther, Amidoanisol,
2. $C_6H_4 . NH_2 . (O . C_2H_5)$ Amidophenoläthyläther oder Amidophenetol,
3. $C_6H_4 . NH_2 . (O . C_5H_{11})$ Amidophenolamyläther oder Amidophenamylol,
4. $C_6H_3 . NH_2 . (O . CH_3) CH_3$ Amidokresolmethyläther,
5. $C_6H_3 . NH_2 . (O . C_2H_5) . CH_3$ Amidokresoläthyläther,
6. $C_6H_3 . NH_2 . (O . C_5H_{11}) . CH_3$ Amidokresolamyläther,
7. $C_{10}H_6 . NH_2$. 1. oder 2. $(O . CH_3)$ Amidolnaphtolmethyläther,
8. $C_{10}H_6 . NH_2$. 1. oder 2. $(O . C_2H_5)$ Amidonaphtoläthyläther,
9. $C_{10}H_6 . NH_2$. 1. oder 2. $(O . C_5H_{11})$ Amidonaphtolamyläther

} vergl. (auxo. n) n . OH . Fbst.

und deren Sulfosäuren

und ihre Diazoverbindung combinirt mit:

1 . und 2 . Naphtol und deren Mono- und disulfosäuren, ausser denen des Pat. 3229.

Darstellung von Anisolroth: 10 kg o-Anisidin (Amidophenolmethyläther) werden mit 30 kg conc. Salzsäure in 200 l Wasser gelöst und durch allmählichen Zusatz einer wässrigen Lösung von 5,7 kg Natriumnitrit in salzsaures Diazoanisol übergeführt. Bei dem Eintragen dieser Lösung in eine bis zum Schlusse der Operation stark sodaalkalisch zu erhaltende Auflösung von 18,3 kg 2 . naphtol . 6 . monosulfosaurem - Na, scheidet sich das Anisidinponceau oder „Anisolroth“ in Form eines rothen Niederschlages aus. Man vervollständigt die Fällung durch Kochsalz, filtrirt und trocknet. Es färbt Baumwolle scharlachroth. — Sch.-Jul. II. 54; Chem. Ind. 4, 121; Engl. Pat. 4726/1878; Amer. Pat. 213 563, 213 564; Lefèvre 163; Friedl. I. 361.

Pat. 21 178, (A.): Farbst. aus Anthrol etc. — Pat. 22 038, S. 177. — 29 067, (M.): Wasserlösliche Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten. — 40 893, (By.) — 52 661, (B.); [auxo. b . Oxyamidodiphenyl-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH; vergl. Diamantflavin. S. 107. — 58 076, Dr. Herm. Koch: Fbst. aus 1 . Naphtol . 3 . 6 . 8 . trisulfosäure. Vergl. S. 184. — 58 271, (By.). — 58 618, (By.): [auxo. b . Anisidin-, Cresidin-azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . dislfs.. $(OH)_2$. — 58 688, (M.); vergl. (auxo. b) n . OH . pr. Fbst. [auxo. b . Amidodiphenylamin-azo] n . Naphtolsulfosäuren $(OH)_x$. S. 79. — 59 137, Dr. R. Nietzki in Basel: [Amidodinitrochlorbenzol-azo] n . Naphtolsulfosäuren . OH. — 59 594, (By.); vergl. (b) n . OH . pr . Farbst. S. 148. — 60 494, (By.); Farbst. für Druck und Färberei. — 62 151, Dr. R. Nietzki in Basel: [auxo. b . Dinitroamidophenylxylylamin-azo] n . Naphtolsulfosäuren OH. — 64 017, (By.): [auxo. b . A.-azo] n . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 2 . 4 . dislfs. $(OH)_2$. — 64 510, (M.): Darstellung eines rothen Azofarbstoffes auf der Faser:

[auxo. b. o-Nitro-p-phenetidin-azo] n. 2. Naphtol. OH. — 65 143, (M.): Naphtoltrisulfosäuremonamid. —

Pat. 70678, Kl. 22, Leop. Cassella & Co., Frankfurt a/M. V. z. D. basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyldialkylaminen. Vom 18. Nov. 1892 ab; ausgelegt den 17. April 1893; ertheilt 12. Juni 1893.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren der Herstellung basischer, säureechter Monoazofarbstoffe, welche die salzbildende Gruppe in einer Seitenkette enthalten, darin bestehend, dass Diazobenzyldialkylamine mit Phenolen oder Aminen verbunden werden;

2. die Ausführungsformen des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass p- oder o-Diazobenzyldialkylamin verbunden wird mit Phenol, Resorcin, Diphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Aethoxydiphenylamin, Diphenyl-m-phenylendiamin, Ditolyl-m-phenylendiamin, α- oder β-Naphtylamin; Monoäthyl-α- oder β-naphtylamin, Phenyl-α- oder β-naphtylamin, α- oder β-Naphtol, den Dioxynaphtalinen $\beta_1 \beta_4$, $\alpha_1 \alpha_3$, $\alpha_1 \beta_4$, $\beta_1 \beta_2$.

Azofarbstoffe, in denen die basische Gruppe, wie im Helianthin, direct am Kern des Componenten sitzt, zeigen einen hohen Grad von Säureempfindlichkeit. Diese unangenehme Eigenschaft fällt fort, wenn sie sich in einer Seitenkette befindet. Wird z. B. das p-Amidobenzyldimethylamin $NH_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CH_3)_2$ diazotirt und mit 2. Naphtol verbunden, so hat sie keinen Einfluss mehr auf die Nüance: das leichtlösliche Chlorhydrat besitzt die gleiche Orangefarbe wie die freie Base, färbt aber tannirte Baumwolle wasch- und lichtecht an.

Neuphosphin: (C.) ist das Chlorhydrat der Combination: [auxo. b. p-Amidobenzyldimethylamin-azo] n. 2. Naphtol. OH. Man gewinnt die Base nach dem Verfahren von Friedländer & Mosczyc (Ber. 28, 1141), indem man 2 Molecüle Dimethylamin in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. p-Nitrobenzylchlorid auf 100^0 erhitzt und das gebildete p-Nitrobenzyldimethylamin mit sauren Reductionsmitteln behandelt. Oder aber man stellt aus Benzylchlorid und Dimethylamin (V. Meyer, Ber. 10, 310) zunächst Dimethylbenzylamin dar, und nitrirt es in schwefelsaurer Lösung mittelst einem Aequivalent Salpetersäure. — 15 kg p-Amidobenzyldimethylamin werden dann mit Hülfe von 40 kg Salzsäure gelöst und in der Kälte mit ca. 7 kg Nitrit versetzt. Die leicht lösliche Diazoverbindung lässt man einlaufen in eine verdünnte Lösung von 14,5 kg 2. N'ol in 4 kg Aetznatron und 40 kg Soda. Der Farbstoff scheidet sich in orangegelben Flocken aus, die sich zu einer theerigen Masse vereinigen. Man entfernt die Mutterlauge, löst den Rückstand in 200 l Wasser und 12 kg Salzsäure und fällt

das Chlorhydrat mit Kochsalz aus. — Sch.-Jul. III. Register; Friedl. III. 795; Ber. 28, 1140.

Pat. 71 230, (O.): [auxo. b. Amidophenolsulfosäure III-azo] n. 1. und 2. Naphtol. OH. — 77 169, (By.): [auxo. b. Dialkyl-p-phenylendiamin-azo] n. 1. 8. Dioxynaphtalin. 2. 4. disulfosäure. $(OH)_2$. — 79 165; vergl. (auxo. b) n. OH. pr. Farbst. S. 81. — 79 583, s. S. 188.

Pat. 82 626, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. Monoazofarbstoffen mittelst p-Amidobenzylamin. 26. Nov. 1893; 25. Juli 1895.

Patentanspruch: Abänderung des durch Pat. 70 678 geschützten Verfahrens zur Herstellung einfacher, basischer, säureechter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der Diazoverbindung des dialkylirten p-Amidobenzylamins hier die Diazoverbindung des p-Amidobenzylamins auf Phenole, Amine, Diamine, Amidophenole, Amidophenoläther der Benzol- oder Naphtalinreihe einwirken lässt. (Siehe S. 48, 58, 84, 93, 97, 123 etc.)

p-Amidobenzylamin lässt sich in mineralsaurer Lösung mit der nöthigen Menge Nitrit glatt in eine Diazoverbindung überführen. Durch Combination mit Aminen und Phenolen erhält man Azofarbstoffe, welche mit Mineralsäuren in Wasser leicht lösliche Salze bilden, die mit tannirter Baumwolle wasch-, licht- und seifenechte Farben geben.

Das salzsaure Salz der [auxo. b. p-Amidobenzylamin-azo] n. 2. Naphtol-OH-Farbbase entsteht, wenn man eine Menge, welche 12,2 kg p-Amidobenzylamin entspricht, mit 1500 l Wasser anschlämmt und durch Zusatz von 18 kg Salzsäure 20 % in Lösung bringt. Es wird durch Kochsalz ausgefällt, ist leicht löslich in Wasser und färbt tannirte Baumwolle orangegelb. — Einen etwas gelbstichigeren Farbstoff erhält man, wenn man Naphtol durch Resorcin ersetzt; m-Phenylendiamin giebt Orange, 2. Naphtylamin Orange, Amido-p-kresoläther Orange und 1. 7. Amidonaphtol Braunviolett.

Pat. 84 893, (B.): Zwk. zur Darstellung von Benzidinfarbstoffen. — 87 257; vergl. [auxo. b] n. OH. pr. Fbst. S. 52. —

Pat. 87 584, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen. Zusatz zum Pat. 87 257 vom 23. April 1895 (vergl. [auxo. b] n. OH. pr. Fbst. S. 53). Eingereicht am 11. Juni 1895; ertheilt am 17. Juni 1896.

Patentanspruch: Ausführungsform des durch das Pat. 87 257 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatischen Amidoammoniumbasen durch Combination der diazotirten Basen: m-Amidophenyltrimethylammonium, m-Amidophenyldimethyläthylammonium, m-

Amido-p-methylphenyltrimethylammonium, p-Amidophenyltrimethylammonium mit β_1 β_2-Dioxynaphtalin oder m-Toluylendiamin, sowie von p-Amidophenyltrimethylammonium mit β-Naphtol, m-Phenylendiamin, 1 oder $^1/_2$ Mol. Resorcin.

Die Darstellung der Azofarbstoffe aus der p-Amidophenyltrimethylammoniumbase erfolgt ebenso, wie im Hauptpatent für die isomere Base beschrieben wurde. Die Farbstoffe aus der p-Verbindung unterscheiden sich nicht merklich von den aus der m-Verbindung erhaltenen.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften näher angegeben:

	m-Diazophenyl-trimethyl-ammonium	m-Diazophenyl-dimethyl-ammonium	m-Diazo-p-methylphenyl-trimethyl-ammonium	p-Diazophenyl-trimethyl-ammonium
+ 2.3. Dioxy-naphtalin	Rothbraunes Pulver; in Wasser braun, in conc. H_2SO_4 violett löslich.		Braunes Pulver; in H_2O braun, in H_2SO_4 violett löslich.	Braunes Pulver; in H_2O braun, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.
+ m-Toluy-lendiamin s. S. 57	Gelbbraunes Pulver; in Wasser braun, in conc. H_2SO_4 gelbbraun löslich.		Braunes kryst. Pulver; in H_2O braungelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.	Gelbbraunes Pulver; in H_2O braungelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.

	2. Naphtol	Resorcin (Monoazofarbstoff)	Resorcin (Disazofarbstoff)	m-Phenylendiamin, s. S. 57
p-Diazophenyltrimethyl-ammonium +	Gelbrothes Pulver; in H_2O rothgelb, in H_2SO_4 carminroth löslich.	Gelbes kryst. Pulver; in H_2O reingelb, in H_2SO_4 gelb löslich.	Röthl. braunes Pulver; in H_2O bräunlichgelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.	Gelbbraunes Pulver; in H_2O braungelb, in H_2SO_4 gelbbraun löslich.

Pat. 87585, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Ammoniumfarbstoffen. Zweiter Zusatz zum Pat. 87257 (S. 53) vom 23. April 1895; 18. Aug. 1895; 17. Juni 1896.

Patentanspruch: 1. Abänderung des in der Patentschrift Nr. 87257 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Ammoniumazofarbstoffen, darin bestehend, dass man, statt diazotirte Amidoammoniumbasen mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln, hier Amidoazofarbstoffe durch Anlagerung von Alkylhalogen in die entsprechenden Ammoniumazofarbstoffe überführt.

2. Anwendung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens auf die Methylirung von p-Dimethylamidobenzolazo-β-Naphtol, p-Dimethylamidobenzolazoresorcin und p-Diäthylamidobenzolazo-β_1 β_2-Dioxynaphtalin.

Während nach dem Verfahren des Hauptpatentes Ammoniumazofarbstoffe entstehen durch Kuppelung diazotirter Amidoammoniumbasen mit Phenolen und Aminen, kann man auch die Reihenfolge der Reaktionen umkehren, indem man diejenigen Azofarbstoffe, welche in der ursprünglichen Diazoverbindung eine freie oder alkylirte Amidogruppe besassen, durch Alkylirung in Ammoniumazofarbstoffe verwandelt.

Beispiel: [auxo. b. Dimethyl-p-phenylendiamin-azo] n. 2. Naphtol. OH ein schwarzblaues, in Wasser unlösliches Pulver, wird in Toluol gelöst und mit Jodmethyl unter Druck auf 90—100° C. erwärmt. Es wird dadurch in ein orangegelbes wasserlösliches Product verwandelt, welches das Jodid des Ammoniumazofarbstoffes darstellt. — Ganz ähnlich werden die beiden Verbindungen: [auxo. b. Amidotrimethylammonium-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$, s. S. 53, bezw. n. pr. 2. 3. Dioxynaphtalin. $(OH)_2$ erhalten.

Pat. 87 976, (B): Zwk. zur Darstellung von Benzidinfarbstoffen. —

Pat. 88 502, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. basischer Azofarbstoffe aus Derivaten des Amidophenoläthyläthers, welche neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Amido- bezw. Alkylamidogruppe in der Aethylgruppe enthalten. 2. März 1895; 5. Sept. 1896.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung basischer, zum Färben von tannirter Baumwolle geeigneter Azofarbstoffe aus Basen, welche entsprechend dem allgemeinen Typus:

$$NH_2 - C_6H_4 - OCH_2 . CH_2N < {R' \atop R''}$$

als Derivate des Amidophenoläthyläthers neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe eine Alkylamido- bez. Amidogruppe in der Aethylgruppe enthalten, darin bestehend, dass man die gekennzeichneten Basen diazotirt und mit primären Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe bez. mit Naphtolen oder Dioxynaphtalinen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens die Herstellung der Combinationen aus:

a) diaz. p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther + p-Xylidin;
b) diaz. m-Amidophenol-ω-diäthylamidoäthyläther + β-Naphtylamin;
c) diaz. p-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + m-Phenylendiamin (s. S. 170);
d) diaz. p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther + β-Naphtol;
e) diaz. o-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther + β-Naphtol;

f) diaz. o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther + $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin.

Als Vertreter basischer Azofarbstoffe sind seit langem bekannt die Chrysoïdine und Bismarckbraune, und erst in neuerer Zeit sind einige andere Repräsentanten von Azofarbstoffen mit basischem Charakter hinzugekommen: das Indoïnblau (Pat. 61 692) und die Neuphosphine (S. 165) und Tanninorange des Pat. 70 678 aus Amidobenzyldimethylamin. Die letzteren liefern brauchbare, klare Orangetöne, allein das so lange gesuchte basische Azoscharlach kann auch nach dem Verfahren dieses Patentes nicht erhalten werden. Es entsteht dagegen, wenn man als Ausgangsmaterial die bis jetzt zur Herstellung von Azofarbstoffen noch nicht benutzten Basen von folgendem Typus

$$NH_2 - C_6H_4 - O . CH_2 . CH_2 - N \begin{matrix} -R' \\ -R'' \end{matrix}$$

verwendet, wobei unter R' und R'' Alkylgruppen der Fettreihe, bez. Wasserstoff verstanden sind. Diese Basen sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie Derivate des Amidophenoläthyläthers darstellen und neben der an den aromatischen Kern gebundenen Amidogruppe in der Aethylgruppe eine Alkylamido- bez. Amidogruppe enthalten.

Vertreter dieser neuen Basen sind z. B.:

1) p-Amidophenol-ω-dimethylamidoäthyläther:

$$NH_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH_2 . N . (CH_3)_2,$$

welcher durch Condensiren von p-Nitrophenol-β-bromäthyläther mit Dimethylamin und nachheriges Reduciren gewonnen werden kann;

2) p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther:

$$NH_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH_2 . NH_2,$$

welcher sich durch Einwirkung von p-Nitrophenolkalium auf Bromäthylamin und darauf folgendes Reduciren der Nitroverbindung darstellen lässt;

3) o-Amidophenol-ω-pentamethylenamidoäthyläther:

$$NH_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH_2 . N \begin{matrix} / CH_2 - CH_2 \backslash \\ \\ \backslash CH_2 - CH_2 / \end{matrix} CH_2,$$

der aus o-Nitrophenol-β-bromäthyläther und Piperidin und darauf folgendes Reduciren der zunächst entstandenen Nitroverbindung erhalten werden kann.

Darstellung eines basischen, rothen Azofarbstoffes:

$$[H_2N . CH_2 . CH_2 . O - C_6H_5 - n = n]\ 2 . C_{10}H_6 . OH.$$

1,52 kg p-Amidophenol-ω-amidoäthyläther werden in saurer Lösung mittelst 0,7 kg Nitrit diazotirt. Die erhaltene Diazolösung lässt man in eine mit genügend kohlensaurem Natron versetzte Lösung von 1,8 kg

2. Naphtolnatrium einfliessen. Die Farbbase, welche in rothen Flocken ausfällt, wird nach beendigter Kuppelung abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, und dann das salzsaure Salz durch Kochsalz oder stark überschüssige Säure ausgefällt. Es färbt tannirte Baumwolle in scharlachrothen klaren und echten Tönen an.

Die im Patentanspruch genannten Combinationen werden auf ähnliche Weise erhalten.

Als Componenten sind verwandt worden:

	2. Naphtylamin, s. (auxo. b) n. NH_2. db. Fbst.
p-Xylidin, s. S. 84,	2. Naphtol,
m-Phenylendiamin, s. S. 58,	2. 6. Dioxynaphtalin.

Ferner die versagten Patentanmeldungen D. 1486: Dahl & Co. in Barmen: [auxo. b. Anisidin-azo] n. 1. 4 Naphtolslfs. OH; vergl. (b) n. OH. Fbst. S. 159. — F. 6114, (By.): Fbst. für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren. —

II. Gattung: (n) n. OH. Oxyazofarbstoffe (der Naphtalinreihe), I. 40. Während die Nüancen der vielfach und im grössten Maassstabe verwertheten (b) n. OH. Oxyazofarbstoffe meist orange bis scharlachroth sind, liegen diejenigen der (n) n. OH. Oxyazofarbstoffe im Allgemeinen zwischen roth und blauroth und stehen im Werthe keineswegs hinter jenen zurück. Die Hauptrolle als diazotirbare Amine spielen 1. und 2. Naphtylamin, und die sich von ihnen ableitenden 1. 4. Naphtylaminsulfosäure (Naphtionsäure) und Brönner's 2. Naphtylamin. 6 sulfosäure, alle übrigen haben für diese Gattung einen gleich hervorragenden Werth nicht gewonnen.

I. Art: (n) n. OH. Oxyazofarbstoffe (I. 40). — Trotzdem die Zahl der bereits aufgefundenen und in den nachstehenden Patenten genannten n. OH. Componenten eine unverhältnissmässig grosse ist, so haben sich doch in der Technik nur wenige zur Fabrikation von (n) n. OH. Fbst. dienende wirklich eingebürgert, die dann gleichzeitig auch für die entsprechenden Arten der ersten Gattung Verwerthung finden. Zu nennen sind in dieser Bedeutung: 2. Naphtol, 1. 4. Naphtolsulfosäure, 1 Naphtol. 3. 6. disulfosäure (Rudolph & Gürke), 2. 6. Naphtolsulfosäure (Schäffer), 2. 7. Naphtolsulfosäure (F-säure), 2. 8. Naphtolsulfosäure (Croceïnsäure), 2. Naphtol. 3. 6. disulfosäure (R-säure) und 2. Naphtol. 6. 8. disulfosäure.

Unter keines der z. Z. bestehenden deutschen Patente fallen die folgenden im Handel befindlichen Farbstoffe: Carminnaphtegrenat ist die

Combination: [n . 1 . Naphtylamin-azo] n . 2 . Naphtol . OH. Sie wird auf der Faser erzeugt, indem man verdickte Naphtolnatriumlösung aufdruckt und das Gewebe nachträglich durch das die Diazoverbindung enthaltende Färbebad (Entwicklungsbad) zieht, oder man präparirt den Baumwollstoff mit Naphtolnatrium und druckt die verdickte kalt gehaltene Diazolösung auf. Der Farbstoff ist ein lebhaftes Bordeaux von guter Wasch- und befriedigender Lichtechtheit; er dient zum Färben und Bedrucken von Baumwollstoffen, Garnen und loser Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 56; Die Theerfarbst. der „Farbwerke“ Höchst; Pat. 29 067; Ber. 20, 2896; Lefèvre 209.

Azotürkischroth: [n . 2 . Naphtylamin-azo] n . 2 . Naphtol . OH, wird ebenfalls wie Carminnaphte und p-Nitranilinroth (Nitrosaminroth) auf der Faser erzeugt, und in gleicher Weise verwendet. — Sch.-Jul. III. 64 etc.

Amaranthe: (M. Ly.), (R. D.); Azosäurerubin 2B: (B. K.), (D.); Bordeaux DH: (O. H.); Bordeaux S: (A.), (R. F.); Echtroth DE: (B.); Echtroth EB: (B.); Echtroth NS: (By.); Naphtolroth S: (B.); Naphtolroth O: (M.); Oenanthinin: (D. H.); Pourpre: (L. P.); Victoriarubin: (B. K.), (M.); Wollroth extra: (K.) ist die von Baum 1878 erfundene Combination: [n . 1 . 4 . Naphtylaminslfs.-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH, ein braunrothes, in Wasser fuchsinroth, in conc. Schwefelsäure violett lösliches Pulver. Es färbt Wolle im sauren Bade mit 10 % Glaubersalz und 3 % Schwefelsäure und Seide im gebrochenen Bastseifenbade, indem man bei 50—60° eingeht, bis zum Kochen treibt und schliesslich mit Schwefelsäure avivirt. Es wird angewandt 1) in der Wollfärberei und zwar auf Garnen und Stückwaaren aller Art, als Grundfarbe für Granat, Bordeaux, Roth, Rothbraun für sich und nüancirt mit anderen Säurefarbstoffen in grossem Umfange; sehr lichtbeständig, gut alkaliecht und billig; 2) hin und wieder zum Färben von Seide; 3) im Wolldruck; 4) in der Lederfärberei; 5) in der Papierfärberei und 6) zum Färben von Jute, Cocosfaser und Stroh. — Sch.-Jul. III. 96; Lehne Nr. 66; Handb. 727; Farbst. der „Farbwerke“ Höchst; Hummel-Kn. 307; Nietzki III. 60; Lefèvre 205; Friedl. I. 361; Schultz II. 2, 232.

Brillant Ponceau 4R: (By.), (C.); Brillant Scarlet: (Lev.); Cochenilleroth A: (B.); Croceïnscharlach 4B und G: (K.); Neucoccin: (A.), (M.), (R. F.); Ponceau 4R: (B. K.) ist das 1878 von Baum erfundene Natriumsalz der Combination: [n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure-azo] n . 2 . Naphtol . 6 . 8 . disulfosäure . OH, ein scharlachrothes in Wasser roth, in Schwefelsäure fuchsinroth lösliches Pulver. Es färbt Wolle

im sauren Bade mit 10 % Glaubersalz und 3 % Schwefelsäure. Da es etwas schwerer als die Ponceaux egalisirt, muss man möglichst knapp in der Säure halten, oder Salzsäure statt Schwefelsäure anwenden. Seide wird im gebrochenen sauren Bastseifenbade gefärbt. Der Farbstoff findet in der Wollfärberei ausgedehnte Anwendung als Selbstfarbe wegen des billigeren Preises und der grösseren Lichtechtheit, an Stelle der Ponceaux, für Garne und Stückwaare, falls keine Walkbeständigkeit und Schwefelechtheit gefordert wird. Er wird ferner gebraucht in der Halbwollfärberei zum Färben der Wolle und in der Seidenwollfärberei, weil er Seide neben Wolle nicht anfärbt, im Wolldruck, in der Leder- und Papierfärberei, weniger in der Lackfabrikation. — Sch.-Jul. III. 97; Lehne Nr. 65; Handb. 723; Farbstoffe der „Farbwerke" Höchst; Schultz II, 2, 232; Friedl. I. 361; Lefèvre 207.

Roxamine: (D. H.): [n. 1. 4. Naphtylaminslfs.-azo] n. 2. 7. Dioxynaphtalin. $(OH)_2$. Dient als Ersatz für Orseille. — Sch.-Jul. III. 99; Handb. 728; Pat. 5411 (?), s. S. 173.

Echtroth B: (N. J.): [n. 1. 4. Naphtylaminslfs.-azo] n. Di- 2. Naphtolmethan. OH. Die Combination ist 1893 von Hölz erfunden worden. — Sch.-Jul. III. 101.

Echtsäureponceau: (D. H.), (S.): [n. 2. Naphtylaminmonosulfosäuren-azo] n. 2. N'ol. OH; färbt Wolle und Seide im sauren Bade roth. — Sch.-Jul. 106; Lehne Nr. 68; Lefèvre 211.

Pat. 3229, (M.), vergl. (b) n. OH. Farbst. S. 134: Bordeaux B: (A.), (B. K.), (Lev.), (L. P.), (M.), (R. F.); Bordeaux BL: (C.); Bordeaux G: (D.); Bordeaux R extra: (M.); Cerasine: (D. H); Echtroth B: (B.), (B. K.); Rouge B: (M. Ly.) ist das von Baum 1878 erfundene Natriumsalz der Combination [n. 1. Naphtylamin-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. disulfosäure. OH. Braunes, in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade mit 3 % Schwefelsäure und 10 % Glaubersalz oder mit essigsaurem Ammoniak und Nachsetzen von Schwefelsäure, Seide im sauren gebrochenen Seifenbade. Er wird angewandt in der Wollfärberei auf Garnen, Stückwaare und Kammzug, in der Seidenfärberei im grossen Umfange für vollrothe Nüancen, ebenso im Woll- und Seidendruck, in der Lederfärberei, zum Färben und Drucken von Jute, in der Papierfabrikation zum Färben in der Masse und zu Streichfarben für Buntpapiere und endlich zur Herstellung von Pigmentfarben. — Sch.-Jul. III. 61; Lehne Nr. 44; Handb. 727; Farbst. der „Farbwerke" Höchst; Lefèvre 201; Schultz II. 2, 218; Nietzki III. 59, 61; Friedl. I. 379.

Krystallponceau: (A.), (B.); Krystallponceau 6R: (C.), (M.) ist das Natriumsalz der Combination: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. 2. Naphtol. 6. 8. disulfosäure. OH: braunrothe, goldglänzende Krystalle, in Wasser bordeauxroth, in Schwefelsäure violett löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt viel Salzsäure einen Brei brauner Krystallblättchen. Es wird angewandt und verwerthet wie Neucoccin, S. 171, u. s. w., ist indessen schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 62; Lehne Nr. 43; Handb. 723; Schultz II. 2, 218; Nietzki 60, 61; Hummel-Kn. 307; Friedl. I. 379; Lefèvre 201.

Pat. 5411, Kl. 22, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazofarbstoffe). Vom 12. März 1878.

Während Derivate des Naphtalins bis 1878 nur als „Componenten" für die Darstellung von Azofarbstoffen verwendet wurden, hatte man seine Diazoverbindungen noch nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen. Azofarbstoffe, welche ganz der Naphtalinreihe angehören und hervorgehen durch Combination von Naphtalindiazoverbindungen mit geeigneten Naphtalinderivaten, fanden sich bis zum Erscheinen dieses Patentes in der Litteratur nirgends erwähnt. Um zu technisch verwerthbaren, leicht löslichen Combinationen zu gelangen, müssen Sulfogruppen im Farbstoffmolecül vorhanden sein. Das Ziel wird erreicht durch Anwendung der folgenden, noch heute gültigen fünf Darstellungsmethoden:

Erste Methode: Naphtylamin wird in seine Diazoverbindung übergeführt und mit einem der beiden isomeren Naphtole gekuppelt, indem man 1 Molecül der ersteren langsam in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung eines Molecüls der letzteren einträgt. Späteren Erfahrungen zufolge nimmt man die Kuppelung am besten in schwach saurer Lösung vor, wodurch die Bildung von primären Disazofarbstoffen vermieden wird.

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 % Anhydrid in seine Sulfosäure übergeführt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe sich klar löst. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Zusatz von Kalkmilch und wandelt das Kalksalz in das Natriumsalz um, das man durch Eindampfen oder Fällen mit Kochsalz abscheiden kann. Auf diesem Wege entstehen, je nachdem 1. oder 2. Naphtol angewandt wurde, isomere Oxyazonaphtalinsulfosäuren. Diese Darstellungsmethode ist in neuerer Zeit vollkommen verlassen.

Zweite Methode: Naphtylamin wird in seine Diazoverbindung verwandelt, und dessen Lösung in eine kalte, stark sodaalkalische Lösung der Naphtolsulfosäuren eingetragen und gerührt bis keine Farbstoffbildung

mehr erkennbar ist. Man säuert dann entweder an, filtrirt die entstandene Farbsäure ab und wandelt sie in das Natronsalz um, oder aber man fällt dieses direct durch Zusatz von genügend Kochsalz.

Unter „Naphtolsulfosäuren“ ist verstanden das Gemisch von Mono- und Disulfosäuren, welches sich bildet durch mehrstündige Einwirkung von concentr. Schwefelsäure bei 100⁰ C. auf die Naphtole, kalken der verdünnten Schmelze, und Umwandlung des Kalksalzes in das Natronsalz.

Dritte Methode: Die Sulfosäuren des Naphtylamins (2. Naphtylamin war zur Zeit der Anmeldung des Patentes noch nicht bekannt!) $C_{10}H_6 . NH_2 . SO_3H$ werden in ihre Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molecülen nach dem Verfahren der ersten Methode mit 1. oder 2. Naphtol combinirt nach Maassgabe folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -n \\ -SO_3 \end{matrix} \rangle n + C_{10}H_7 . ONa = C_{10}H_6 . SO_3Na . n = n . C_{10}H_5 . OH.$$

Die erwähnten Sulfosäuren des 1. Naphtylamins lassen sich erhalten durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf 1. Naphtylamin, ferner aus dem Nitronaphtalin durch Digestion mit schwefligsaurem Ammoniak und aus den Nitronaphtalinsulfosäuren, welche ihrerseits sowohl aus dem Nitronaphtalin wie aus den Naphtalinsulfosäuren entstehen durch die gewöhnlichen Reductionsmethoden (Ber. 1877, 1367 und 1877, 1722). Die schönsten Farbstoffe wurden gewonnen unter Anwendung des 2. Naphtols, gekuppelt mit der Diazonaphthionsäure oder der „schwerlöslichen (1.5.) Naphtylaminsulfosäure“. Diese wird folgendermaassen dargestellt:

1 Th. Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Oleum, 80 % SO_3, eingetragen, und die entstandene Lösung bis zur vollkommenen Umwandlung des Nitronaphtalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Th. Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphtalinsulfosäuren wird durch Eisen reducirt, und die Mischung der entstandenen Amidonaphtalinsulfosäuren durch Uebersättigen mit Kalkmilch und Filtriren in deren Kalksalze übergeführt. Aus den concentrirten Lösungen wird die „schwerlösliche“ Modification durch Salzsäure abgeschieden und von den „leichtlöslichen“ Amidosulfosäuren durch Filtration getrennt.

Die andere schwerlösliche (Piria'sche) 1.4. Naphtylaminsulfosäure gewinnt man, wenn man 1 Th. Naphtylaminsulfat mit 3 Th. Oleum 80 % auf 70 bis 80⁰ C. erwärmt. Durch langsames Eintragen der Schmelze in 20 Th. Wasser scheidet sie sich aus. Man erhält sie rein, wenn man den Filterrückstand mit Soda löst, filtrirt und nochmals durch Salzsäure ausfällt.

Vierte Methode: Die Naphtylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit äquimolecularen Mengen 1. oder 2. Naphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung combinirt. Auf diesem Wege entstehen die Bisulfosäuren der Oxyazonaphtaline:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -n \\ -SO_3 \end{matrix} \Big\rangle n + C_{10}H_6 . SO_3Na . ONa = C_{10}H_6 . SO_3Na .$$

$$n = n . C_{10}H_5 . SO_3Na . OH.$$

Fünfte Methode: Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins, welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe in sich tragen.

Es sind also dargestellt worden die Combinationen der

Diazoverbindung aus	gekuppelt mit	
1) 1. Amidonaphtalin	1. Naphtol oder 2. Naphtol-	dann sulfurirt nach dem Verfahren der ersten Methode
2) 1. Amidonaphtalin	1. Naphtol- oder 2. Naphtolsulfosrn.	bez. Gemische von Mono- und Dislfsrn. gewonnen nach Methode 2
3) 1. Amidon'alinsulfosäuren, gewonnen nach den Angaben der vierten Methode	1. Naphtol oder 2. Naphtol	
4) 1. Naphtylaminsulfosäuren	1.- oder 2. N'ol-sulfosäuren (4. Methode)	
5) 1. N'amin oder 1. N'aminsulfosäuren	Dioxynaphtalin oder dessen Sulfosäuren	

Echtroth BT: (Lev.), (D. H.) ist die 1878 von Caro erfundene Combination: [n. 1. Naphtylamin-azo] n. 2. 6. Naphtolsulfosäure (OH), ein rothes, in Wasser roth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver. Es färbt Wolle im sauren Bade roth. — Sch.-Jul. III. 60; Handb. 728; Lefèvre 200.

Echtroth: (A.), (D. H.), (Lev.); Echtroth E: (B.), (By.), (B. K.); Echtroth S: (M.); Säurecarmoisin B: (B. K.) ist das von Caro 1878 erfundene Natriumsalz der Combination: [n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure-azo] n. 2. 6. Naphtolsulfosäure (OH). Es ist ein rothbraunes, in Wasser bordeauxroth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade mit 3 % Schwefelsäure und 10 % Glaubersalz, oder indem man mit essigsaurem Ammoniak ankocht und Schwefelsäure nachsetzt, und Seide im sauren gebrochenen Bastseifenbade. Er wird angewandt: in der Wollfärberei auf Zug, Garnen, Stückwaare und Plüsch für dunkle Rothnüancen als gut alkali- und waschechtes, auch

befriedigend lichtechtes, billiges Roth im grossen Maassstabe; in der Seidenfärberei für dunkle Roth und Braun; im Woll- und Seidendruck; in der Färberei von Halbwoll- und Kunstwollstoffen zum Färben der Wolle; in der Jutefärberei und -druckerei; und endlich in der Papierfärberei zum Färben in der Masse und auch für Streichfarben. — Sch.-Jul. III. 94; Lehne Nr. 64; Handb. 728; Schultz II. 2, 232; Lefèvre 205; Farbstoffe der „Farbwerke".

Brillantroth: (Sch.); Cerasine; Echtroth A: (A.), (B.), (B. K.), (By.), (C. R.), (Lev.); Echtroth AF: (K.); Echtroth O: (M.); Echtroth: (F.), (L.); Orseillin Nr. 4; Rauracienne; Rubidin: (B. K.) ist das von Caro und von Roussin 1878 erfundene Natriumsalz der Combination [n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure-azo] n. 2. Naphtol. OH. Es ist ein braunrothes, in heissem Wasser ponceauroth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung eine gelbbraune Fällung. In Verwerthung und Anwendung stimmt es mit Echtroth S (M.) überein. — Sch.-Jul. III. 102; Lehne Nr. 61; Handb. 726; Schultz II. 2, 225; Nietzki III. 61; Hummel-Kn. 306; Lefèvre 205; Ber. 11, 2191; Friedländer I. 361.

Pat. 15 250, (M.); vergl. (b) n. OH. Farbst. S. 187. — 15 649, (A.): [n. Amidomethylnaphtalin bez. dessen Sulfosäuren-azo] n. 2. Naphtol(sulfos.) bez. Methylnaphtol. OH. — 18 027, (By.): [n. Napthylamin-azo] n. 2. 8. N'ol-sulfos. OH. — 20 397, (By.); Zusatz zu Pat. 18 027; Friedl. I. 368. —

Pat. 20 402, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. H. eines rothen Farbstoffes aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und der α-Monosulfosäure des β-Naphtols, welche nach dem im Pat. 18 027 geschützten Verfahren gewonnen ist. Vom 30. März 1882.

Patentanspruch: die Herstellung eines neuen scharlachrothen Farbstoffes durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinmonosulfosäure auf die α-Monosulfosäure der β-Naphtols.

Die gewonnene tiefrothe, alkalische Farbstofflösung wird ausgesalzen, und der abfiltrirte Farbstoff durch wiederholtes Umlösen und Ausfällen gereinigt. Er färbt Wolle im sauren Bade stark blaustichig roth und kommt unter der Bezeichnung: Croceïnscharlach 3B als scharlachrothes Pulver in den Handel. Salzsäure verändert die gelbrothe Farbe der wässrigen Lösung nicht, Natronlauge färbt sie dagegen gelbbraun. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit fuchsinrother Farbe aufgenommen. Der Farbstoff findet keine besonders ausgedehnte Verwerthung in der Färberei. — Schultz II. 2, 231; Lefèvre 205. —

Pat. 21 178 (A.); Friedl. I. 538. —

Pat. 22 038, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des β-Naphtols. Vom 26. Mai 1882.

Patentansprüche: 1. Darstellung der β-Naphtoltrisulfosäure durch Sulfonirung des β-Naphtols und seiner Mono- und Disulfosäure.

2. D. v. Azofarbstoffen durch Combination von β-Naphtoltrisulfosäure mit den Diazoverbindungen aus

α-Naphtylaminmonosulfosäure (Naphthionsr.);
Amidoazobenzol: [Anilin-azo] Anilin NH_2 . db.; } vergl.
Amidoazobenzolmonosulfosäure } ((b) b) n . OH . Fbst.

insofern diese Verbindungen nicht nach den durch die Pat. 4186, 7094 und 9384 geschützten Verfahren dargestellt sind.

Die Trisulfosäure findet noch heute starke Verwendung in der Technik. Sie wird dargestellt, indem man in 4—5 Theile Oleum (20 % SO_3) 1 Theil 2. Naphtol derart einträgt, dass die Temperatur der Mischung auf 140 bis 160° C. steigt, und sie so lange erhält, bis die Lösung einer in Wasser gegossenen Probe, mit Ammoniak übersättigt, eine rein grüne Fluorescenz zeigt und mit m-Diazoxylol keine Rothfärbung giebt. Ist dieser Punkt erreicht, so trägt man die Schmelze in Wasser ein, kalkt und stellt das Natronsalz aus dem Kalksalz durch Umsetzen mit Soda dar.

Ausser den im Patentanspruch genannten Diazoverbindungen wurde die 2. N'oltrislfs. noch mit denjenigen der folgenden Basen combinirt:

Amidobenzol } S. 137 — Amidobenzoësäure } S. 137
Amidobenzolsulfosr. — Amidozimmtsäure
Amidochlorxylol
Amidochloranisol, S. 164 — [b. Toluidin-azo] b. Anilin NH_2 . db.
Amidonitrobenzol, S. 160 — vergl. ((b) b) n . OH . Fbst.

Im Handel ist:

[n . 1 . 4 . N'aminsulfosäure-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . 8 . trisulfosäure . OH: Ponceau 6 R. Es wird gewonnen, indem man 22,3 Th. 1 . 4 . N'aminslfs., oder besser noch eine entsprechende Menge ihres Natronsalzes, mit 250 Theilen Wasser und 30 Theilen Salzsäure (33 %) versetzt und den weissen Brei der freien Naphthionsäure durch 7,2 Theile salpetrigsaures Natron in die hellgelbe Diazoverbindung überführt. Man lässt sie nach mehrstündigem Rühren, und nachdem man sich von der vollständigen Umwandlung der N'aminsulfosr. in die Diazosulfosr. überzeugt hat (S. 9), einlaufen in eine Lösung von 50 Theilen 2. naphtoltrisulfosaurem Natron in 250 Theilen Wasser und 25 Theilen Ammoniakflüssigkeit (24 % NH_2), bez. der entsprechenden Menge Soda. — Ponceau 6 R löst sich mit blaurother Farbe in Wasser,

die durch verd. Mineralsäuren nicht, durch NaOH nach braunroth verändert wird. Lösung in concentrirter Schwefelsäure: violett.

Färbemethoden und Anwendung wie bei Neucoccïn, Victoriascharlach, Krystallponceau, S. 171. — Sch.-Jul. III. 98; Lehne Nr. 67; Handb. 725; Amer. Pat. 268 506; Engl. Pat. 2544/1882; Franz. Pat. 137 109; Schultz II. 2, 81, 233; Friedl. I. 389; Lefèvre 207.

Pat. 22 547, Kl. 22, Farbenfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a/M. V. z. Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β-Naphtolmonosulfosr. in zwei neue β-Naphtylaminsulfosäuren, und Darstellung von Farbstoffen aus denselben. Vom 5. Juli 1882 (übertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin).

Patentansprüche: 1. Die Umwandlung der Schäfferschen β-Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere neue β-Naphtylaminmonosulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak.

2. Die Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindungen der nach 1. erhaltenen β-Naphtylaminsulfosäuren mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren.

Selbstverständlich entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf die 2. Naphtol. 6. sulfosäure Schäffer, entgegen den Angaben des Patentes, keine zwei isomeren Amidosäuren, sondern es bildet sich nur die eine 2.6. Säure, bekannt unter dem Namen: Brönnersche Säure. Man gewinnt sie, wenn man 60 kg 2.6. naphtolsulfosaures Ammoniak unter Zusatz von 5 kg Salmiak und 12 kg Kalkhydrat oder 20 kg calcinirter Soda und 60 l Wasser 24 Stunden unter Druck auf 180° C. erhitzt. Die Reactionsmasse wird dann in 50 l heissen Wassers gelöst, filtrirt, und das Filtrat angesäuert. Dabei scheidet sich die 2.6. Naphtylaminsulfosäure sofort krystallinisch aus. Sie ist nahezu rein.

Anstatt des Ammoniumsalzes kann man auch das Natriumsalz mit kohlensaurem Natron und Salmiak erhitzen. Die Brönner-Säure löst sich in 260 Theilen siedenden Wassers; sie liefert eine in gelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, die combinirt worden ist mit

Phenol zu orangegelb, S. 53,
1. Naphtol zu blutroth, S. 86,
1.4. Naphtolsulfosäure Nevile & Winther zu blutroth,
2.6. Naphtolsulfosäure Schäffer zu gelbroth.

In den Handel kommen die Combinationen:

[n.2.6. Naphtylaminslfs.-azo] n.2. Naphtol. OH: Doppelbrillantscharlach G: (A.), Doppelscharlach G: (t. M.), Orangeroth I, Schårlach für Seide: (M.). Rothbraunes Pulver in Wasser mit gelb-

rother Farbe löslich. Zusatz von HCl zur wässrigen Lösung erzeugt einen braunen, Natronlauge einen rothbraunen, in viel Wasser löslichen Niederschlag. D. löst sich in concentrirter Schwefelsäure fuchsinroth, beim Verdünnen entsteht eine braunrothe Fällung. Wolle wird im sauren Bade gelbroth gefärbt. Schultz-Jul. III. 104; Lehne Nr. 70; Handb. 718; Friedl. I. 415; Schultz II. 2, 229; Lefèvre 211. —

[n.2.6.Naphtylaminsulfosäure-azo] n.1.4.N'olslfs. OH, 1882 von Prinz erfunden: Brillantponceau 4R: (By.); Doppelbrillantscharlach 3R: (By.), Doppelscharlach extra S: (A.)(Lev.); Doppelscharlach 2R: (t.M.); Ecarlate brillante: (R. F.). Braunrothes Pulver in Wasser mit gelbrother Farbe löslich. Zusatz von HCl zur wässrigen Lösung erzeugt gelbbraune Flocken, Natronlauge verändert die Farbe nicht. D. löst sich in concentrirter Schwefelsäure fuchsinroth, beim Verdünnen entsteht gelbrothe Lösung. Wolle wird im sauren Bade scharlachroth gefärbt. — Schultz-Jul. III. 105; Lehne Nr. 71; Handb. 724; Engl. Pat. 3724/1882; Franz. Pat. 150 503; Friedl. I. 415; Schultz II. 2, 230; Lefèvre 211.

Pat. 22 707: Harmsen in Waldhof. [n. Naphtylamin-azo] n. β-Oxynaphtoësäure. OH; Friedl. I. 539. — 26 012: Verein chem. Fabriken in Mannheim; vergl. (b) n. OH. Fbst. S. 137. Unter das Pat. fällt das Azofuchsin acide: (R. F.); Azorubin: (t. M.); Azorubin A: (C.); Azorubin S: (A.); Azosäurerubin: (D.); Brillantcarmoisin O: (M.); Carmoisin: (B.), (By.); Echtroth C: (B.); Rouge rubis A: (M. Ly.), die von Witt 1883 erfundene Combination: [n. 1. 4. Naphtylaminslfs.-azo] n. 1. 4. Naphtolsulfosäure. OH, ein braunes, in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure eine braune, schleimige Masse ausfällt. Die Färbemethoden, und die Anwendung des Farbstoffes sind die gleichen wie bei Amaranth, Victoriarubin, Naphtolroth und Brillantrubin (M.), S. 171. — Sch.-Jul. III. 93; Lehne Nr. 62; Handb. 727; Engl. Pat. 2237/1883; Schultz II. 2, 230; Pat. 5411; Lefèvre 205; Friedl. 392.

Pat. 26 231, (By.); vergl. (b) n. OH. Fbst. S. 138: [n. Naphtylaminazo] n. 2. 6. und 2. 8. N'olslfs. OH. — 26 308, Dahl & Co. in Barmen; Friedl. I. 374. — 27 346, Louis Freund; Engl. Pat. 1069/1883; — 27 378, Lud. Landshoff: [n. 2. Naphtylaminpolysulfosäuren-azo] n. 1. und 2. Naphtol. OH; Friedl. I. 417. — 29 067, (M.); wasserlösliche Bisulfitverbindungen wasserunlöslicher Azofbst. S. 50. —

Pat. 29 084, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. V. z. D. und Trennung von β-Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie zur Gewinnung von Azofbst. aus einer derselben. Vom 2. März 1884.

Patentanspruch: 3) V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III (2.5) mit α- und β-Naphtolsulfosäuren. An Stelle der aus dem in Spiritus leicht löslichen Natronsalz abgeschiedenen einheitlichen Säure, kann das leicht lösliche unbedeutende Mengen der Brönnerschen Säure enthaltende Natronsalz direct verwendet werden.

Diese Dahlsche β-Naphtylaminsulfosäure III oder γ-Säure ist die 2. Amidonaphtalin. 5. sulfosäure [1]). Sie entsteht neben der B- A- S- F-säure (2.8) und der 2.6. Brönnersäure, wenn man 1 Theil 2. Amidonaphtalin mit 3 Theilen Oleum 20 % SO_3 so lange auf 70—80° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von verdünntem Ammoniak klar löst. Hierauf giesst man in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt einige Zeit stehen und filtrirt die schwerlösliche Säure ab, die man dann in das Natronsalz umwandelt. Extrahirt man es mit 96%igem Spiritus, so bleibt das 2.8-Salz zurück, während das 2.5- mit geringen Mengen 2.6-Salz in Lösung gehen. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man dann das Dahlsche 2.5. naphtylaminsulfosaure Natron.

Hergestellt sind diesem Patente zufolge die Combinationen:

[n.1.4.N'aminslfs.-azo] n.2.5.N'aminslfs..NH_2.ind. Roth, ohne technischen Werth, vergl. (n) NH_2.ind. Fbst.

[n.2.5.N'aminslfs.-azo] n.2.6.N'olslfs..OH: blauroth, nicht im Handel.

[n.2.5.N'aminslfs.-azo] n.2.8.N'olslfs..OH: gelber als erstgenannte Comb.

Im Handel: [n.2.5.N'aminslfs.-azo] n.1.4.N'olslfs..OH: Pyrotin R R O: (D.). Braunrothes Pulver, in Wasser mit gelbrother Farbe löslich. Auf Zusatz von HCl zur wässrigen Lösung wird die Farbe mehr blauroth, durch Natronlauge mehr gelbroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff fuchsinroth, beim Verdünnen entsteht eine rothe Lösung. Py. färbt Wolle im sauren Bade sehr rein roth. — Schultz-Jul. II. 96; Schultz II. 2, 231; Lefèvre 211.

Anstatt die 2. Naphtylaminsulfosäuren nach der angegebenen Methode zu trennen und aus dem isolirten 2.5-Salz die werthvollen Combinationen mit 1.4 und 1.5. Naphtolsulfosäure herzustellen, kann man auch nach den Angaben des Dahlschen Patentes 30 640 verfahren. Man combinirt das Gemisch der Diazoverbindungen der beim Sulfurirungsprocess entstehenden 2.5, 2.6 und 2.8. N'aminsulfosäuren nach bekannter Methode mit der 1.4 bez. 1.5. Naphtolsulfosäure. Aus den erhaltenen Farbstofflösungen scheiden sich die Combinationen [n.2.6.N'aminslfs.-azo] n.1.4 bez. 1.5.

1) Vergl. Pat. 32 271 und 32 276, ferner Forsling, Ber. 20. 2099.

N'olslfs..OH und [n.2.8.N'aminslfs.-azo] n.1.4 bez. 1.5.N'olslfs..OH entweder direct oder aber auf Zusatz von wenig Kochsalz aus, während der Farbstoff: [n.2.5.N'aminslfs.-azo] n.1.4 bez. 1.5.N'olslfs..OH in Lösung bleibt. Man filtrirt ab und fällt aus dem Filtrat diese Combinationen aus.

Das Verfahren bietet indessen gegenüber demjenigen des Pat. 29084 durchaus keinen Vortheil, da die beiden obigen Combinationen keine färberische Bedeutung besitzen, und deshalb nicht nur die in ihnen enthaltenen Naphtylamin-, sondern auch die zur Combination verbrauchten werthvollen Naphtolsulfosäuren verloren gehen.

Pat. 30080, (By.), abhängig von Pat. 29067; wasserlösliche Bisulfitverbindungen monosulfurirter, schwerlöslicher Azofbst.: [n.Naphtylaminazo] n.2.N'olmonosulfosäuren.OH. — 30640, Dahl; siehe oben. Engl. Pat. 11002/1884. — 33916, Beyer & Kegel in Leipzig-Lindenau; S. 146; Friedl. I. 384. — 35788: Dahl & Co., Diazoverbindungen und geschwefelte Naphtole; Friedl. I. 537. —

Pat. 40571, Schoellkopf Aniline and Chemical Company in Buffalo, vergl. (b) n.OH.Fbst. S. 142. Nach dem Verf. dieses Pat. ist hergestellt die Combination: [n.1.Amidonaphtalin-azo] n.1.N'ol.4.8.dislfs..OH. — Buffalo-Rubin: (Sch.), Azobordeaux: (By.). Braunes Pulver, in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich, die durch Salzsäure oder Natronlauge nicht verändert wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es blau, beim Verdünnen entsteht eine fuchsinrothe Lösung. B.-R. färbt Wolle im sauren Bade roth. — Schultz-Jul. III. 58; Friedl. I. 395; Handb. 726; Lehne Nr. 42; Schultz II. 2, 216; Lefèvre 201. — Pat. 42304, s. S. 145.

Pat. 40893, (By.); vergl. (b) n.OH.pr.Fbst. S. 61. — 42270, (A.): [n.1.Naphtylamin- und -sulfosäure-azo] n.Dioxynaphtalin (Pat. 42261) $(OH)_2$. S. 62. — Pat. 42304, (Sch.); vergl. (b) n.OH.Fbst. S. 145. —

Pat. 42440, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus der α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 41957. Vom 5. Okt. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Einwirkung von 1.Diazonaphtalin 4.7.Disulfosäure III der Patentschrift 41957 auf

2.Naphtol.6.sulfosäure und	1.Amidonaphtalin	vergl.
2.Naphtol.3.6.disulfosäure	2.Amidonaphtalin	(n) n.NH_2.db.Fbst.

Die rothen Farbstoffe aus der reinen Dahlschen α-N'amindislfs. III sind zwar sehr schön, indessen zu theuer und auch nicht schwefelecht. Von hervorragender Wichtigkeit ist dagegen die Combination mit 1.Amidonaphtalin, nicht als Selbstfarbstoff, wennschon er Wolle im sauren Bade schön rothbraun anfärbt, sondern als Zwischenproduct für die Darstellung

von Naphtylaminschwarz D und Naphtolschwarz 6 B (siehe diese und Schultz-Jul. III. 153 und 154).

Darstellung der Combination: [n . 1 . N'amin . 4 . 7 . disulfosäure-azo] 1 . N'amin . NH_2 . db.

Man löst 100 kg 1 . naphtylamin . 4 . 7 . disulfosaures Natron III in 600 l Wasser, versetzt mit 140 kg Salzsäure, kühlt mit Eis auf 10° C. ab und lässt dann 21 kg in Wasser gelöstes Natriumnitrit hinzulaufen, bez. so viel, bis eben dauernde Nitritreaction (S. 9) auftritt. Die sich bildende Diazoverbindung der Säure stellt einen gelb gefärbten, kleisterartig zähen Brei dar, welcher sich in viel Wasser löst. Nach mehrstündigem Umrühren (Nitritüberschuss muss dann immer noch nachweisbar sein) lässt man die Masse unter starkem Rühren einfliessen in eine Auflösung von 41,5 kg 1 . Amidonaphtalin in 500 l Wasser und 34 kg Salzsäure. Die Combination vollzieht sich glatt in salzsaurer Lösung innerhalb 48 Stunden; will man den Process beschleunigen, so muss man so viel Natriumacetat hinzufügen, als nöthig ist, um die freie Salzsäure zu binden. In letzterem Falle scheidet sich der Azofarbstoff vollständig ab und wird durch Filtriren gewonnen. Er ist in heissem Wasser löslich und lässt sich in saurer Lösung durch Nitrit leicht in eine zähe gelbbraune Diazoazoverbindung überführen.

Er unterscheidet sich durch seine schwerere Löslichkeit vortheilhaft von der entsprechenden Combination der Diazoverbindung des Gemenges der Dahlschen α-Naphtylamindisulfosäuren II und III (Pat. 41 957), die erst durch Kochsalzzusatz ausfallen. Die Diazoverbindung der Freund'schen Säure combinirt mit 1 . Amidonaphtalin, lässt sich dagegen fast gar nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen aussalzen. Ihre Lösung ist dunkelkirschroth. Vergl. (n) n . NH_2 . db . Fbst.

Pat. 43 433, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. S. 145. — 43 740, (C.); [n . F-säure-azo] n . Naphtole . OH. — 44 079, (C.): [n . Naphtylamin oder δ-Säure-azo] n . 2 . 7 . Naphtolslfs. . OH. —

Pat. 49 872, Kl. 22, Dr. Otto N. Witt in Westend-Charlottenburg. (Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.) V. z. D. von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphtohydrochinonsulfosäure. Vom 30. Mai 1889 ab; ausgelegt 4. Juli 1889; ertheilt 23. Oct. 1889.

Patentansprüche: 1. die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus Sulfanilsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

2. Die Herstellung eines Metallbeizen anfärbenden Azofarbstoffes aus Naphtionsäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

3. die Herstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der schwerlöslichen, durch directe Sulfurirung von β-Naphtylamin herstellbaren β-Naphtylamin-α-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

4. Darstellnng eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylamin-β-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

5. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

6. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes 27 346 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure;

7. Darstellung eines Metallbeizen färbenden Azofarbstoffes aus der Naphtylamindisulfosäure des Patentes 41 957 und β-Naphtohydrochinonsulfosäure.

Die Azofarbstoffe, entstanden aus Diazosulfosäureverbindungen und β-Naphtohydrochinonsulfosäure, zeichnen sich vor den bisher bekannten Dioxynaphtalincombinationen dadurch aus, dass zu ihrer Befestigung auf der Wollfaser mit Vortheil Metallbeizen angewandt werden, deren Lacke violett bis blau sind. Sie erweisen sich als bemerkenswerth walkecht und könnten unter Umständen an Stelle von Alizarinblau Verwendung finden. Einen Farbstoff, der gechromte Wolle aus schwach essigsaurem Bade, je nach der Färbemethode, blaugrau bis indigoblau färbt, erhält man durch Kuppelung der Diazoverbindung von 1 . N'amin . 4 . 7 . disulfosäure mit der äquivalenten Menge 1 . 2 . Dioxyn'alin . 6 . sulfosäure in essigsaurer Lösung. Trotz der guten Eigenschaften einiger solcher Combinationen kommen derartige Farbstoffe, als zu theuer, nicht in den Handel, da die Ausbeuten häufig zu wünschen übrig lassen. — Franz. Pat. 197 396.

Pat. 49 979, O. N. Witt in Charlottenburg, Metallbeizen färbende Azofarbstoffe aus 1 . 2 . Dioxynaphtalin; vergl. (b) n . OH . Farbst. S. 146; Amer. Pat. 420 372; 420 373; 420 374; Franz. Pat. 197 396; Engl. Pat. 2499/1889; Friedl. II. 334. —

Pat. 51 559, Kl. 8, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1 . 8 . Dioxynaphtalin. Vom 30. April 1889 ab; ausgelegt 20. Juni 1889; ertheilt 26. März 1890.

Patentanspruch: Verfahren zur Bildung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe eines Azofarbstoffes, welcher durch Combination von einem Molecül 1 . 8 . Dioxynaphtalin mit einem Molecül diazotirter Naphtionsäure oder einer solchen, welche durch Combination

desselben Dioxynaphtalins mit einem Molecül diazotirter β-Naphtylamin-α-sulfosäure (welche letztere dem in Alkohol schwerlöslichen Natriumsalz der β-Naphtylaminsulfosäure des Patentes 20 760 entspricht) erzeugt wird.

Die Combinationen [n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n . 1 . 8 . Dioxyn'alin $(OH)_2$ und [n . 2 . 8 . N'aminslfs.-azo] n . Dioxyn'alin $(OH)_2$, welche besser in essigsaurer Lösung als in sodaalkalischer hergestellt werden, färben ungebeizte Wolle orseilleroth, chromgebeizte dagegen schwärzlich violett bis schwarz. Ihre Färbungen sind indessen zu lichtunecht, um eine ausgedehnte technische Verwerthung finden zu können. Letzteres gilt nicht nur von den angeführten Verbindungen, sondern fast allgemein für alle Combinationen mit 1 . 8 . Dioxynaphtalin, deren hohe Färbekraft dagegen trotz alledem sehr beachtenswerth erscheint. — Franz. Pat. 198 897.

Pat. 51 715, (D.): Azofarbstoffe aus einer Sulfo-α-oxynaphtoësäure. Friedl. II. 263. —

Pat. 52 958, Kl. 8, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle mit Hülfe von Azofarbstoffen aus 1 . 8 . Dioxynaphtalin. Zusatz zu Pat. 52 559 vom 30. April 1889. Vom 8. Juni 1889 ab; ausgelegt 9. Sept. 1889; ertheilt 25. Juni 1890.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung violetter bis schwarzer Farben auf chromgebeizter Wolle, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der im Patentanspruch des Hauptpatentes genannten Naphtionsäure bez. β-Naphtylamin-α-sulfosäure ein Molecül der 1 . 5 . α-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Annalen der Chemie, Bd. 247, S. 315), bez. der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure (Pat. 29 084), β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Pat. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (Pat. 39 925 u. 44 248) oder der ungetrennten schwerlöslichen β-Naphtylaminsulfosäure (Pat. 20 760) mit einem Molecül 1 . 8 . Dioxynaphtalin (Erdmann, Annalen der Chemie, Bd. 247, S. 356) combinirt.

Pat. 57 021, (By.): [n . 1 . und 2 . Naphtylamin-, und deren Monosulfosäuren-azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . disulfos. $(OH)_2$. — 57 484, (B.): Naphtolsulfamidsulfosäure. — 57 907, (B.); desgl.

Pat. 58 076, Kl. 22, Dr. Hermann Koch in Marburg. (Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.) — V. z. D. von Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfosäure. — Vom 23. April 1890 ab; ausgelegt 24. Nov. 1890; ertheilt 24. Juni 1891.

Patentanspruch: V. z. D. von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen nachstehender Basen auf diejenige Naphtoltrisulfosäure einwirken lässt, welche man aus der in der Patentschrift 38 281

beschriebenen Naphtalintrisulfosäure durch Nitriren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe mit Hülfe der Reduction zur Amidoverbindung und Kochen der daraus dargestellten Diazonaphtalintrisulfosäure mit angesäuertem Wasser, sowie Uebersättigen des Reactionsproductes in der Hitze mit einem fixen Alkali bis zur bleibenden starkalkalischen Reaction erhält. (!!!)

Unter den oben erwähnten Basen sind verstanden: Anilin, as-m-Xylidin, ψ-Cumidin, Benzidin, Tolidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Diäthoxybenzidin, Diamidostilben-disulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazobenzolsulfosäure, Amidoazotoluol, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Toluidinsulfosäure (115° C.), as-m-Xylidinsulfosäure, Amidophenolsulfosäure (1.4), Naphthionsäure, Naphtalidinsulfosäure, β-Naphtylaminslfs. II (Brönner)-α-Naphtylamindislfs. (Dahl), β-Naphtylamindislfs. G, β-Naphtylamindislfs. (R), β-Naphtylamintrislfs., α-Amido-β-naphtolmethyläther, m-Amidobenzoësäure, Amido-p-oxybenzoësäure, o-Amidosalicylsäure, p-Amidosalicylsäure, m-Nitranilin, p-Nitranilin, o-Amidoparakresolmethyläther, o-Phenetidin, p-Phenetidin, o-Anisidin, p-Anisidin, Dimethoxybenzidin, m-Diamidodiphensäure. Siehe S. 160, 164, (auxo. n) n . OH, ((b) b) n . OH, (aa) und (ama) Fbst.

Wennschon die Farbstoffe dieses Patentes ohne besonderes technisches Interesse sind, so hat es doch durch die zur Combination verwandte Naphtoltrisulfosäure eine nicht untergeordnete Bedeutung, da man aus ihr durch weiteres Verschmelzen zu der hervorragend wichtigen Chromotropsäure: $OH : OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 8 : 3 : 6$ gelangen kann. Die Naphtoltrisulfosäure Koch wird dargestellt, indem man die nach Pat. 38 281 gewonnene 1.3.6. Naphtalintrisulfosäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Nitrirsäure behandelt, die Nitronaphtalintrisulfosäure mit Eisen und Essigsäure reducirt und die Amidogruppe nach irgend einer der bekannten Methoden in die Hydroxylgruppe umwandelt. Sie unterscheidet sich von der einzig technisch angewandten Naphtoltrisulfosäure des Patentes 22 038 (X-salz) dadurch, dass sie sich mit allen Diazoverbindungen ohne Ausnahme zu Azofarbstoffen vereinigen lässt, während die Sulfosäure des genannten Patentes $OH : SO_3H : SO_3H : SO_3H = 2 : 3 : 6 : 8$ sich z. B. mit Diazoxylol und Diazonaphtalin nicht combinirt. Ferner unterscheidet sie sich von dieser durch weit blauere und klarere Nüancen und durch die keiner der bekannten Trisulfosäuren zukommende Eigenschaft, durch Wasserabspaltung in ein inneres Anhydrid: $(SO_3H_2)_2 . C_{10}H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{-SO_2}{-O}$ überzugehen. Diese Naphtsultondisulfosäure ist ebenfalls neu.

Die Bildung der einfachen und complicirteren Azofarbstoffe, in denen die Koch'sche Naphtoltrisulfosäure als Endcomponent sich befindet, wird ganz allgemein in sodaalkalischer Lösung vorgenommen; die Kuppelung gelingt indessen auch in essigsaurer Flüssigkeit, beansprucht dann aber etwas längere Zeit, während wiederum die Nüance meistens etwas klarer wird, was darauf zurückzuführen ist, dass die durch die Fabrikation bedingten, alkalisch combinirbaren Nebenproducte nicht zum Zusammenschluss gelangen.

Pat. 60 777, (B.); Farbst. aus Naphtolsulfamidsulfosäure. — 64 065, (B.); Farbst. aus Naphtolsulfamidsulfosäure. — 65 143, (M.); Farbst. aus Naphtoltrisulfosäuremonamid. —

Pat. 66 888, Kl. 8, Gesellschaft für chem. Industrie, Basel. (Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.) Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst rother Azofarbstoffe aus Naphtolslfs. und Diazoverbindungen von Naphtylaminslfs. Vom 29. März 1892 ab; ausgelegt 10. Okt. 1892; ertheilt 28. Dez. 1892.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser vermittelst der rothen Azofarbstoffe, welche bei der Combination der 1.4.(α)-Naphtolslfs. von Nevile & Winther und der 1.5.(α)-Naphtolslfs. von Clève mit den Diazoverbindungen folgender Naphtylaminslfsrn. entstehen:

Naphthionsäure,
1.5. Naphtylaminmonoslfs. von Laurent,
β-Naphtylaminmonoslfs. D (D. R. P. Nr. 29 084),
β-Naphtylaminmonoslfs. von Brönner (D. R. P. Nr. 22 547),
β-Naphtylamin-δ-slfs. (D. R. P. Nr. 39 925),
α-Naphtylamindislfs. (D. R. P. Nr. 41 957),

darin bestehend:

a) dass die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe, oder Mischungen derselben unter sich und mit anderen zum Nüanciren verwendeten Farbstoffen, durch Behandlung mit Chromsäure bez. mit chromsauren Salzen und einer Säure, zu Schwarz entwickelt werden, oder aber b) dass diese Farbstoffe für sich oder in Mischung mit anderen aus saurem Bade ziehenden Farbstoffen in Gegenwart von Chromsäure bez. chromsauren Salzen und einer Säure, wie Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Weinsteinpräparat, in einem Bade auf Wolle ausgefärbt werden.

Das Verfahren soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

10 kg Wollgarn werden in einer ca. 600 l fassenden Farbkufe mit 0,4 kg Azosäurerubin: [n.1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n.1 . 4 . N'olslfs. OH oder dem gleichen Gewicht eines andern der genannten Farbstoffe, unter Zusatz von 1 kg Weinsteinpräparat (0,8 kg Glaubersalz und 0,2 kg Schwefelsäure), ausgefärbt. Man geht mit der Wolle bei 30—40° C. ein und heizt langsam zum Kochen an, bis der Farbstoff aufgenommen worden ist. Hierauf setzt man 0,2—0,4 kg Kaliumbichromat in wässriger Lösung hinzu und erwärmt weiter 1/2—3/4 Stunden, wobei die rothen Farbstoffe allmählich in

Farbstoff aus:		4 % Färbungen			
Diazoverbindung von	combinirt mit:	Nr. I mit 10 % Weinstein-präparat gefärbt	Nr. II mit 3 % Kalium-bichromat behandelt	Nr. III. 80 % Farb-stoff mit 20 % Säuregrün	Nr. IV. 80 % Farb-stoff mit 20 % Patentblau
Naphthionsäure	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	Azosäure-rubin-Nüance	violett-schwarz	blau-schwarz	blau-schwarz
Naphthionsäure	1.5.(α)-Naphtol-sulfosäure	Azosäure-rubin bläulich	blau-schwarz	blau-schwarz grünlich	blau-schwarz
1.5. Naphtyl-aminsulfosäure	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin	violett-schwarz	violett-schwarz	blau-schwarz
β-Naphtylamin-sulfosäure D	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	ponceau-roth	braun-schwarz	rothes Schwarz	bräun-liches Schwarz
β-Naphtylamin-sulfosäure D	1.5.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin	braun-schwarz	violett-schwarz	bräun-liches Schwarz
β-Naphtylamin-sulfosäure von Brönner	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	ponceau-roth	violett-schwarz	violett-schwarz	blau-schwarz
β-Naphtylamin-sulfosäure von Brönner	1.5.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin gelblich	bläulich schwarz	blau-schwarz grünlich	grünliches Schwarz
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	ponceau-roth	violett-schwarz	blau-schwarz röthlich	blau-schwarz
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure	1.5.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin gelblich	bläulich schwarz	blau-schwarz grünlich	grün-schwarz
β-Naphtylamin-disulfosäure (D.R.P.Nr.41957)	1.4.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin gelblich	violett-schwarz	blau-schwarz	blau-schwarz
β-Naphtylamin-disulfosäure (D.R.P.Nr.41957)	1.5.(α)-Naphtol-sulfosäure	Säure-rubin bläulich	blau-schwarz	grün-schwarz	grün-schwarz

Schwarz übergehen. Man spült und trocknet, oder man nimmt die Behandlung mit Chromsäure in einem zweiten Bade, enthaltend 0,2—0,3 kg Kaliumchromat und 0,1 kg Schwefelsäure, vor.

Die auf diese Weise zu erzielenden Nüancen sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich.

Pat. 67 240, (J.) übertragen auf (M.); Zus. zu Pat. 66 888; vergl. dieses, S. 186. — 73 551, (By.); Fbst. aus 1.8. Dioxynaphtalin. 2.4. disulfosäure. —

Pat. 79 583, Dahl & Comp. in Barmen. V. z. D. v. Monoazofarbstoffen mit der Bisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols. 8. Mai 1894; 6. Febr. 1895.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung brauner, beizenfärbender Monoazofarbstoffe durch Combination von Diazoverbindungen mit der Natriumbisulfitverbindung des 1. Nitroso. 2. naphtols.

2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindung des α- und β-Naphtylamins.

Trägt man Nitroso-β-Naphtol in eine 50° C. warme concentrirte Lösung von Natriumbisulfit ein, so erhält man das Natronsalz der Bisulfitverbindung des 1. Nitroso. 2. naphtols. Es lässt sich, im Gegensatz zum freien Nitrosonaphtol, mit Diazoverbindungen in alkoholischer Lösung zu Azofarbstoffen combiniren, welche sowohl ungebeizte Wolle im sauren Bade, als auch chromgebeizte Wolle in braunen Tönen anfärben.

Besonders werthvoll sind die mittelst der Diazoverbindungen von 1. und 2. Amidonaphtalin zu gewinnenden Farbstoffe. Man stellt sie her, indem man 14,4 kg Amidonaphtalin diazotirt und die Diazolösung unter starkem Rühren in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung der Bisulfitverbindung aus 17,3 kg 1. Nitroso. 2. naphtol einlaufen lässt. Der wasserlösliche Farbstoff wird durch Kochsalz ausgeschieden. Die Färbungen auf ungebeizter Wolle sind sehr lichtecht, die auf chromgebeizter zeichnen sich durch besondere Walkechtheit aus. (Tabelle S. 189.)

Naphtine α: (P.); Sulfaminbraun A: (D.) ist das von Bürger & Ashworth 1894 erfundene Einwirkungsproduct von 1. Diazonaphtalin auf die Natriumbisulfitverbindung des Nitroso. 2. naphtols. Es ist ein braunes, in Wasser braun, in Schwefelsäure grün (!) lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag fällt. Der Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle dunkelbraun. — Sch.-Jul. III. 57.

1 . Nitroso . 2 . naphtol combinirt mit:	färbt Wolle im sauren Bade	auf Chromsud
Anilin } S. 153	schmutzig gelb	gelbbraun
o-Toluidin } S. 153	gelbbraun	rothbraun
p-Nitranilin, S. 166	schmutzig gelb	gelbbraun
Benzidin, vergl. (aa) Fbst.	rothbraun	rothbraun
α-Naphtylamin	gelbbraun	rothbraun
β-Naphtylamin	gelbbraun	chokoladebraun
Naphthionsäure	braunroth	rothbraun
β_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure	braungelb	röthlich braun

Brun Naphtine β: (P.); Sulfaminbraun B: (D.), ebenfalls von Bürger & Ashworth erfunden, ist das entsprechende Product aus 2 . Naphtylamin. Braunes, in Wasser braun, in Schwefelsäure violett (!) lösliches Pulver, das chromgebeizte Wolle chokoladebraun färbt. — Sch.-Jul. III. 65.

Ferner die versagten Patentanmeldungen: D. 1486, Dahl & Co. in Barmen: [n. Diazonaphtalin und seine Sulfosäuren-azo] n . 1 . 4 . N'olsulfosäure . OH. S. 159. Friedl. I. 390. — F. 2084. Friedl. I. 547. — G. 2393. S. 132. Friedl. I. 393 und G. 3636, Dr. Oscar Gürke & Chr. Rudolph in Höchst a/M. S. 133. Friedl. I. 387. Nach dem Verfahren dieser Patentanmeldung wird das für die Färberei besonders werthvolle, von Rudolph & Gürke 1886 erfundene Naphtorubin: (By.), (M.); Palatinroth: (B.) hergestellt. Es ist dunkles, in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Natronlauge einen braunen Niederschlag fällt. Das Naphtorubin wird zum Färben und Bedrucken von Seide benutzt. — Sch.-Jul. III. 59; Lehne Nr. 45; Handb. 728.

II. Art: (inact. n) n . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 40). — Als diazotirbare (inact. n) Amine sind bis jetzt nur die folgenden drei Substanzen zur Anwendung gekommen: 1 . 4 . Nitronaphtylamin, 1 . 4 . Acetnaphtylendiamin und 1 . 4 . Acetnaphtylendiamin . 6 . sulfosäure. Nur die letztere hat zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe technische Verwerthung gefunden.

Pat. 67 426, (M.); Monoazofarbstoffe aus 1 . 4 . Acetnaphtylendiamin; vergl. (act. n) n . OH . Fbst. S. 190. — 68 022, (M.); Zusatz zu 67 426: Monoazofarbstoffe aus 1 . 4 . Nitronaphtylamin und Reduction mittelst Schwefelalkalien; vergl. nächstfolgende Art. — 72 544, (M.); Zwk. [inact. n . Nitro .

1 . naphtylamin-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . disulfosr. OH. — 79910, (C.); Zwk.: [inact. n . 1 . 4 . Acet-naphtylendiamin . 6 . sulfosäure-azo] n . Naphtole und deren Sulfosäuren OH. —

III. Art: (act. n) n . OH . Oxyazofarbstoffe (I. 40). — Die Darstellung von Farbstoffen dieser Art und auch derjenigen der voranstehenden wird erläutert durch

Pat. 67 426, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin. Vom 28. Juni 1891 ab; ausgelegt 7. Juli 1892; ertheilt 1. Febr. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtylendiamin von der allgemeinen Formel:

$$NH_2 . C_{10}H_6 . n = n - X,$$

darin bestehend, dass man $\alpha_1\,\alpha_2$-Diazoacetnaphtylamin mit nachbenannten Componenten (X) condensirt und die so erhaltenen acetylirten Azofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalien, verdünnten Mineralsäuren oder Wasser, mit oder ohne Anwendung von Druck, verseift. Unter den nachbenannten Componenten (X) sind verstanden:

α-Naphtolmonosulfosäure von Nevile & Winther,
α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571,
α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45 776,
Naphtoldisulfosäure des Pat. 38 281,
α-Naphtoltrisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56 058 vorstellt,
β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer,
β-Naphtolmonosulfosäure F des Pat. 42 112,
β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure G des Pat. 3229,
β-Naphtoldisulfosäure δ des Pat. 44 079,
β-Naphtoldisulfosäure des Pat. 22 038,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G }
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R }, welche beide aus den β-Naphtoldisulfos. G und R des Pat. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten werden,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45 776 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten wird,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 durch Verschmelzen mit Aetzalkalien erhalten wird,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Pat. 42 261,

Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A }
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B }, welche beide bei dem Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22 038 mit Aetzalkalien entstehen,

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoldisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt, S. 87,

Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 10 785 mit Alkalien verschmilzt,

Dioxynaphtalindislfs., welche entsteht, wenn man die Naphtosultondislfs. des Patentes 56 058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und welche Chromotropsäure genannt wird, S. 87 und 88;

Trioxynaphtalinmonoslfs., welche durch Verschmelzen der Naphtoltrislfs. des Patentes 22 038 mit Aetzalkalien entsteht;

Salicylsäure, o-Kresotinsäure, m-Kresotinsäure, S. 110, — β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°, α-Oxynaphtoësäure, — Naphthionsäure, Naphtalidinsulfos., β-Naphtylaminslfs. Brönner, β-Naphtylamin-γ-slfs. Vergl. n . NH . ind. Fbst.

Von den 7 leichter zugänglichen isomeren Naphtylendiaminen fand seither nur eines: das 1 . 5 . Naphtylendiamin und seine 3 . 7 . disulfosäure technische Verwerthung, und zwar zur Darstellung des Naphtylenrothes und des Naphtylenvioletts. Mit noch grösserem Vortheil lässt sich das 1 . 4 . Naphtylendiamin bez. seine Monoacetylverbindung verwerthen, da man mit Hülfe seiner Diazoverbindung rothbraune, rothe, blauviolette bis reinblau färbende Wollfarbstoffe gewinnen kann, die sich durch grosse Ausgiebigkeit auszeichnen. Einige der blaufärbenden gleichen an Schönheit ihrer Ausfärbungen dem Methylenblau (Dioxynaphtalinsulfosäure S), während mit den violetteren tiefe, indigoähnliche Töne erzielt werden können (1 . N'ol . 3 . 8 . disulfosäure).

Die Ueberführung des 1 . 4 . Naphtylendiamins in eine 1 . Amido . 4 . diazoverbindung gelingt technisch nicht. Man geht vielmehr aus vom Monoacet. 1 . 4 . naphtylendiamin, erhalten durch Reduction des aus Acet. 1 . n'amin entstehenden Nitroproductes, diazotirt, combinirt und verseift das Acetylproduct des dargestellten Farbstoffes mit Aetzalkalien oder Mineralsäuren. Die so erhaltenen Azokörper besitzen die allgemeine Formel: $[(1) . NH_2 . C_{10}H_6 . (4) . azo]$ x, wobei x den Rest eines Amins, Phenols oder einer Sulfo- oder einer Carbonsäure dieser beiden bedeutet. Sie unterscheiden sich von den nicht verseiften, acetylirten Producten dadurch, dass sie zum Theil rothe, oder aber violettblaue bis reinblaue Färbungen liefern, während erstere nur Blauroth geben.

Beispiel: 20 kg 1 . 4 . Acet-Naphtylendiamin werden in feingepulvertem Zustande mit der 10fachen Menge Wasser aufgeschlemmt und durch Hinzufügen von 27 kg Salzsäure 30 $^0/_0$ HCl unter guter Kühlung in Lösung gebracht. Es muss jede Erwärmung unbedingt vermieden werden, da sonst leicht von vornherein Verseifung des Acetylkörpers eintritt. Bei der darauffolgenden Diazotirung soll die Temperatur nicht über 0° steigen; sie wird bewerkstelligt durch Hinzufügen von etwa 7 kg Nitrit in 25proc. Lösung. Man lässt die Diazolösung nicht lange stehen, sondern giebt sie möglichst rasch zusammen mit einer abgekühlten Lösung von 40 kg 2.Naphtol.3.6.disulfosaurem Natron und 100 kg Natriumacetat in 500 l Wasser und rührt einige Stunden lang. Der blaustichig rothe Azofarbstoff scheidet sich zum grössten Theil aus. Er wird vollends durch Kochsalz niedergeschlagen, abgepresst und durch Umlösen und Wiederfällen von der Mutterlauge befreit. Der Presskuchen wird mit 80 l Wasser angerührt, 20 kg Aetznatron hinzugefügt und so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers (ca. 3 Stunden) gekocht, bis wiederholt gezogene Proben nach dem Uebersättigen mit Essigsäure ihre violette Farbe nicht mehr nach Blau hin ändern und sich glatt diazotiren lassen. Dann stumpft man den grössten Theil des Alkalis mit Mineralsäure ab, säuert vollends mit Essigsäure an und salzt den Rest des noch event. in Lösung befindlichen Farbstoffes aus.

Die Verseifung gelingt auch durch Erhitzen mit 30proc. Schwefelsäure, schwieriger durch Erhitzen mit Wasser allein unter Druck. Die auf eine von diesen Arten freigemachte Amidogruppe ertheilt den Farbstoffen einen stark basischen Charakter: sie bilden mit Mineralsäuren beständige, meist ziegelroth bis ziegelrothbraune gefärbte Salze und gehen durch Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung leicht und glatt in Diazoverbindungen über, die sich in einem weiteren Molecül eines combinationsfähigen Körpers zu neuen (n) Disazofarbstoffen vereinigen lassen.

Der oben genannte Farbstoff: [act. n . 1 . 4 . Naphtylendiamin-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . disulfosäure . OH ist ein schwarzes, in Wasser blauviolett lösliches Pulver, dessen Lösung durch Salzsäure carmoisinroth, durch Ammoniak fuchsinroth gefärbt wird. Concentr. Schwefelsäure löst ihn violett; durch Wasserzusatz schlägt die Farbe nach carmoisinroth um. Wolle wird in saurem Bade blauviolett gefärbt.

Dieselben Producte, nur auf anderem Wege gewonnen, erhält man nach dem Verfahren des folgenden Patentes:

Pat. 68 022, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin.

Zusatz zu Pat. 67 426, S. 190. Vom 30. Juni 1891 ab; ausgelegt 1. Sept. 1892; ertheilt 1. März 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Monoazofarbstoffen der allgemeinen Formel:

$$NH_2 . C_{10}H_6 . n = n . X,$$

welche sich vom $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten, darin bestehend, dass man an Stelle von $\alpha_1 \alpha_2$-Diazoacetnaphtylamin des Hauptpatentes nachbenannte Componenten mit diazotirtem $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin condensirt und die in den so entstehenden Farbstoffen enthaltene Nitrogruppe durch sogenannte alkalische Reductionsmittel, wie Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, Polysulfurete der Alkalien, Eisenoxydulhydrat u. s. w., in neutraler bez. alkalischer Lösung reducirt.

Unter den nachbenannten Componenten sind verstanden:

α-Naphtolmonoslfs. von Nevile-Winther;

α-Naphtoldislfs. S des Pat. 40 571, S. 142;

α-Naphtoldislfs. ε des Pat. 45 776;

Naphtoldislfs. des Pat. 38 281;

α-Naphtoltrislfs., deren Anhydrid die Naphtosultondislfs. des Pat. 56 058 vorstellt;

β-Naphtolmonoslfs. von Schäffer;

β-Naphtolmonoslfs. F des Pat. 42 112;

β-Naphtoldislfs. R des Pat. 3229, S. 134;

β-Naphtoldislfs. G des Pat. 3229;

β-Naphtoldislfs. δ des Pat. 44 079;

β-Naphtoltrislf. des Pat. 22 038; s. S. 177;

Dioxynaphtalinmonoslfs. G, Dioxynaphtalinmonoslfs. R, welche beide aus den β-Naphtoldislfsrn. G und R des Pat. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten werden;

Dioxynaphtalinmonoslfs., welche aus der α-Naphtoldislfs. ε des Pat. 45 776 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonoslfs. S, welche aus der α-Naphtoldislfs. S des Pat. 40 571, S. 142, durch Verschmelzen mit Aetzalkalien erhalten wird;

Dioxynaphtalinmonoslfs. des Pat. 42 261;

Dioxynaphtalindislfs. Isomere A, Dioxynaphtalindislfs. Isomere B, welche beide bei dem Verschmelzen der β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038, S. 177, mit Aetzalkalien entstehen;

Dioxynaphtalindislfs., welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfos., welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfos. S des Pat. 40 571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt;

Dioxynaphtalindislfs., welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrislfs. des Pat. 10 587 mit Alkalien verschmilzt;

Dioxynaphtalindislfs., welche entsteht, wenn man die Naphtosultondisulfos. des Pat. 56 058 mit Aetzalkalien verschmilzt, und welche Chromotropsäure genannt wird;

Trioxynaphtalinmonoslfs., welche durch Verschmelzen der Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038, S. 177, mit Aetzalkalien entsteht;

Salicylsäure, o-Kresotinsäure, m-Kresotinsäure, β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°, α-Oxynaphtoësäure, Naphthionsäure, Naphtalidinslfs., β-Naphtylaminslfs. Brönner, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure.

Zu denselben und ähnlichen Farbstoffen wie die im Hauptpatent beschriebenen gelangt man, wenn man nicht von 1.4. Diazoacetnaphtalid, sondern vom 1.4. Nitronaphtylamin ausgeht und den inact. Nitroazofarbstoff reducirt. Das gelingt in glatter Weise nur, wenn man in neutraler oder alkalischer Lösung sog. alkalische Reductionsmittel anwendet, z. B.: Traubenzucker, Zinnoxydul, Zinkstaub, Schwefelalkalien oder Eisenoxydulhydrat.

Beispiel: 188 kg 1.4. Nitronaphtylamin werden in 250 kg Wasser vertheilt, und unter Rühren 400 kg Salzsäure 30 % hinzugegeben. Die Temperatur lässt man nicht über 30° C. steigen, kühlt dann durch Eiszusatz auf 15° C. herunter und diazotirt bei 15 bis 16° C. mittelst ca. 70 kg Natriumnitrit in 250 l Wasser. Nach längstens 2 Stunden ist die Diazoverbindung gebildet; man trägt sie ein in eine Lösung von 370 kg 2. naphtol. 3.6. disulfosaurem Natron R, welche durch genügend Soda stets alkalisch, oder durch Natriumacetat essigsauer gehalten wird. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man erwärmt die dick gewordene Flüssigkeit auf 60 bis 70° C., fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus und presst ihn ab. Der Presskuchen wird in der 15 bis 20fachen Menge Wassers gelöst und bei 50 bis 60° C. mit soviel Schwefelnatrium versetzt, bis eine Probe bei weiterem Zusatz des Reductionsmittels und Erwärmen ihre Nüance nicht mehr nach Blau hin ändert. Der Endpunkt ist bei einiger Uebung leicht und sicher zu erkennen. Zur Reduction der genannten Farbstoffcombination, entsprechend 188 kg 1.4. Nitronaphtylamin, verbraucht man 500 kg krystallisirtes Schwefelnatrium, gelöst zu 2500 l. Die Reduction beginnt unmittelbar nach dem Einlaufenlassen und lässt sich bei Selbsterwärmung auf 60 bis 70° C. in einer Stunde vollenden. Es muss aber tüchtig gerührt werden. Dann säuert man mit verdünnter Mineral- oder Essigsäure an, wobei entweder das Säure- oder Natronsalz des Farbstoffes ausfällt. Die Reduction geht quantitativ (auch bei An-

wendung von Traubenzucker); eine Sprengung der Azogruppe tritt nur ein bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Reductionsmittel oder bei länger ausgedehntem Erhitzen. Die so erhaltenen Farbstoffe stimmen in allen ihren Eigenschaften mit den im Hauptpatent beschriebenen überein.

Ferner: Pat. 72 544, (M.), Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wolle: [act. n . p-Naphtylendiamin-azo] n . 2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfs. . OH. — 79 910, (C.), Zwischenkörper [act. n . 1 . 4 . Naphtylendiamin . 6 . sulfosäure-azo] n . N'ole und deren Sulfosäuren . OH. —

IV. Art: (auxo. n) n . OH . Oxyfarbstoffe (I. 40). —

Pat. 7217, (M.), Herstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen des Phenols, der Naphtole und deren Aether und den Disulfosäuren des 2 . Naphtols; vergl. (auxo. b) n . OH . Farbst., S. 122. — 21178, (A.): Rothe und braune Farbstoffe aus Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracen. — 53 076; genannt: [auxo. n . Amidonaphtolmonosulfosäure G und R OH -azo] n . R-salz . OH. — 57021, (By.): [auxo. n . 1 . Amido . 2 . bez. 4 . naphtoläther OH -azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . disulfosäure $(OH)_2$. — 58076, (Dr. Herm. Koch in Marburg): [auxo. n . 1 . Amido . 2 . naphtoläther OH -azo] n . 1 . Amido . 3 . 6 . 8 . trisulfosäure . OH. S. 184. — 65 143, (M.): [auxo. n . 1 . Amido . 2 . naphtoläther OH -azo] n . 1 . Naphtoltrisulfosäuremonamid . OH. — 68 232, (D.): In einer Tabelle sind die Eigenschaften aller bekannten Amidonaphtolsulfosäuren, ihrer Diazoverbindungen und deren Combinationen mit R-salz angegeben worden. — 70 285, (D.); genannt: [auxo. n . 2 . Amido . 5 . naphtol . 8 . sulfosäure OH -azo] n . R-salz . OH. — 73 276, (B.), Tabelle mit den Eigenschaften von Amidonaphtolsulfosäuren; [auxo. n . 1 . Amido . 5 . naphtol . 7 . sulfosäure OH -azo] n . R-salz . OH. — 73551, (By.): [auxo. n . A. OH -azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . disulfosäure $(OH)_2$. — 75 356, (By.): [auxo. n . Amidonaphtoxylessigsäure OH -azo] n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . dislfs. $(OH)_2$. —

Pat. 75 710, Leopold Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_1-sulfosäure. — 24. Sept. 1893; 4. Juni 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. der α_1 α_4-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-$\beta_1\alpha_2\alpha_4$-trisulfosäure, die durch Sulfiren der α_1-Naphtylamin-α_2 α_4-disulfosäure erhalten wird, darin bestehend, dass jene Trisulfosäure durch Erhitzen mit Mineralsäuren über 100° C. in α_1-Naphtylamin-β_1 α_4-disulfosäure übergeführt, und letztere mit Aetzalkalien bei 170 bis 220° verschmolzen wird.

2. V. z. D. der α_1 α_4-Amidonaphtol-β_1-sulfosäure aus der α_1-Naphtylamin-β_1 α_2 α_4-trisulfosäure, darin bestehend, dass diese zuerst durch Schmelzen mit Aetzkali in α_1 α_4-Amidonaphtol-β_1 α_2-disulfosäure verwandelt und

dann durch Erhitzen mit Mineralsäure über 100° C. die α_2-Sulfogruppe abgespalten wird. —

Von besonderem technischen Werth sollen die Disazokörper sein, in denen als Component die 1 . 8 . Amidonaphtol . 2 . sulfosäure des Pat. 75 710 enthalten ist. Sie zeichnen sich aus durch sehr intensive und besonders waschechte, dunkelblaue Färbungen. Die Säure wird ausserdem benutzt zur Erzeugung schwarzer Wollfarbstoffe von grosser Echtheit gemäss dem Verf. des Pat. 65 651, S. 276.

1 . 8 . Amidon'ol . 2 . sulfosäure liefert eine dunkelbraune, schwer lösliche Diazoverbindung, welche sich mit β-N'oldisulfosäure R zu einem schwarzen Farbstoff zusammenlegen lässt. Combinirt man p-Nitrodiazobenzol in s a u r e r Lösung mit 1 . 8 . Amidonaphtol . 2 . sulfosäure, so erhält man einen rothvioletten Niederschlag, dessen Lösung durch Sodazusatz nach dunkelgrün umschlägt.

[auxo. n . 1 . 8 Amidonaphtol . 2 . sulfosäure OH-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . disulfosäure OH.

Ferner sind angeführt:

[auxo. n. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . slfs. OH-azo] n. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH dunkelblau,
[auxo. n. 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. OH-azo] n. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH blauroth,
[auxo. n. 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. OH-azo] n. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH violettbraun,
[auxo. n. 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. OH-azo] n. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH bordeaux,
[auxo. n. 1 . 8 . Amidon'ol . 7 . slfs. OH-azo] n. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. OH bordeaux.
und
[inact. p-Nitranilin-azo] auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . slfs. OH . NH_2 blau,
[inact. p-Nitranilin-azo] auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. OH . NH_2 grünblau,
[inact. p-Nitranilin-azo] auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. OH . NH_2 blauviolett,
[inact. p-Nitranilin-azo] auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. OH . NH_2 reingrün,
[inact. p-Nitranilin-azo] auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 7 . slfs. OH . NH_2 grünblau.

Pat. 79 166; vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 83. —

II. Familie: n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 39, 40, 41).

I. Gattung: (b) n . NH_2 . A m i d o a z o f a r b s t o f f e (I. 41).

I. Art: (b) n . NH_2 . A m i d o a z o f a r b s t o f f e (I. 41).

1. ind. F a r b s t. (I. 41.): Pat. 27 346, Louis Freund, S. 209: [b. A-azo] n . 1 . Naphtylamin 3 . 6, bez. 3 . 7 . disulfosäure NH_2 . ind. Da die Azogruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe tritt, so lassen sich die Combinationen der Freundschen Säuren nicht weiter diazotiren. — 34 299, Dahl & Co.: [b. Thio-

p-toluidin-azo] n . Naphtylaminsulfosäuren . NH_2 . ind. ; (b) n . OH . Fbst. S. 141. — 35 790, Dahl & Co.: [b . Thio-p-toluidin(neu)-azo] n . Naphtylaminsulfosäuren NH_2 . ind. ; vergl. (b) n . OH . Fbst. S. 141. — 42 304, (Sch.); Zusatz zu 40 571, S. 142. Vergl. (b) n . OH . Fbst. [b . A.-azo] n . 1 . 8 . Naphtylaminslfs. NH_2 . ind. S. 145. — 56 651, (D.), übertragen auf (B.): [b . Thioxylidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfos. NH_2 . ind. — 57 370, Clayton Aniline Compagnie: [b . A.-azo] n . o-Tolyl . 2 . naphtylaminmonosulfosäure . NH . R. ind. — 57 557, Remy, Erhart & Co. in Neuwied-Weissenthurm [b . Amidobenzenylphenylamidomercaptan: $NH_2 . C_6H_4 . C \genfrac{}{}{0pt}{}{=N-}{-S-} C_6H_4$-azo] n . 1 . 4 und 2 . 6 . Naphtylaminmonosulfosäure . NH_2 . ind. —

Pat. 66 873, Kl. 8, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. E. bordeauxrother Primulinazofarbstoffe auf der Faser. Vom 8. April 1892 ab; ausgelegt den 19. Sept. 1892; ertheilt 28. Dez. 1892.

Patentanspruch: V. z. E. waschechter, bordeauxrother Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man Baumwolle, welche mit Primulin, Polychromin, Thiochromogen oder analogen Farbstoffslfsrn. vorgefärbt ist, nach einander mit angesäuerten Nitritlösungen und Lösungen von Methyl-, Aethyl-, oder Benzyl-β-naphtylamin behandelt.

Neben dem gewöhnlichen aus Primulinfärbungen und 2 . Naphtol auf der Faser hergestellten Roth haben sich als „Entwickler“ für Bordeaux und Gelbbraun eingebürgert m-Phenylendiamin und Resorcin. Vor diesen Substanzen soll als Component für diazotirtes Polychromin Alphyl . 2 . naphtylamin den Vorzug besitzen, dass die mit ihm auf der Faser erzeugten Bordeauxtöne absolut waschecht sind. Man verfährt folgendermaassen: 10 kg Baumwolle werden in einer mit 10 % phosphorsaurem Natron, 2 % Seife und 5 % Kochsalz versetzten Lösung von 500 g Primulin in 300 l Wasser durch einstündiges Kochen ausgefärbt, alsdann gut gespült und in eine kalt gehaltene Lösung von 100 g Natriumnitrit und 200 g Schwefelsäure 66° B. in 300 l Wasser gebracht. Nach 10 Minuten nimmt man das Garn heraus und geht mit ihm in eine angesäuerte Lösung von 300 g salzsaurem Aethyl-β-naphtylamin ein. Die Baumwolle nimmt alsbald eine schön bordeauxrothe Farbe an, welche zwar recht gut waschecht ist, sich indessen als wenig lichtecht erweist. — Friedl. III. 767; Engl. Pat. 7339/1892; Franz. Pat. Zusatz zu 213 971.

Pat 70 678, (C.); vergl. (b) n . OH . Fbst. S. 165 und 205. —

Pat. 75 571, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus aromatisch substituirten $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtylaminsulfosäuren. 7. Febr. 1893; 29. Mai 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Azofarbstoffen unter Verwendung aromatisch monosubstituirter $\alpha_1\,\alpha_4$-Naphtylaminmonosulfosäuren, darin bestehend, dass man Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure bez. p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoverbindungen aus Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoproducten der Benzol- oder Naphtalinreihe bez. aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass:

a) Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoproducten aus Anilin, o-Toluidin, m-Nitranilin, p-Amidophenol, m-Amidobenzolsulfosäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, α_1-Amido-β_3-naphtol, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_4$-disulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, Amidoazobenzol, bez. Amidoazotoluol, oder

b) p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure mit den Diazoproducten aus Anilin, o-Toluidin, m-Nitranilin, p-Amidophenol, m-Amidobenzolsulfosäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, α_1-Amido-β_3-naphtol, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_4$-disulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure G, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzolmonosulfosäure bez. Amidoazotoluolmonosulfosäure combinirt wird.

Die bisher dargestellten Farbstoffe aus Diazoverbindungen und alkylirten α- oder β-Naphtylaminderivaten zeigen bekanntlich die unangenehme Eigenschaft, durch Erwärmen mit Säuren zersetzt zu werden (vergl. Witt, Ber. 20, S. 577), wesshalb sie nicht, wie andere Wollfarbstoffe, bei Gegenwart von Säuren ausgefärbt werden dürfen.

Anders verhalten sich die Azofarbstoffe aus einigen der in dem Pat. 70 349 und dessen Zusatz 71 158 beschriebenen Phenyl- bez. Tolylnaphtylaminsulfosäuren, welche eine derartige leichte Zersetzbarkeit durch Säuren nicht erleiden. Besonders gilt dies von den Farbstoffen aus der Phenyl- und p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Es kann hier nur die in Peristellung zum substituirten Amidorest befindliche Sulfogruppe sein, welche die Alkylamidogruppe schützt und verursacht, dass eine Zersetzung des Farbstoffes unter Bildung von Azinderivaten nicht eintritt.

Infolge dieser Eigenschaft sind die Farbstoffe aus den Diazoverbindungen und diesen alkylirten Naphtylaminsulfosäuren den entsprechenden

isomeren Farbstoffen aus den Diazosulfosäuren und Alkylnaphtylaminen bedeutend überlegen.

Vor den entsprechenden Farbstoffen aus nicht alkylirten Naphtylaminsulfosäuren aber zeichnen sich die Producte durch den blauen Ton ihrer Ausfärbungen und durch ihre grössere Farbkraft aus.

Von technischer Wichtigkeit ist besonders noch der Umstand, dass die neuen Azofarbstoffe absolut walkecht sind. Hierdurch unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise von allen bislang bekannten analogen Producten, und darin vor allem ist auch der mittelst dieser Farbstoffe gegenüber den oben genannten Farbstoffen erreichte gewerbliche Fortschritt begründet.

Zur Darstellung der neuen Farbstoffe lassen sich alle Diazoverbindungen von Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoproducten der Benzol- und N'alinreihe und Carbonsäuren dieser Componenten verwenden.

Die Darstellung der Farbstoffe geschieht allgemein in der Weise, dass man die betreffende Diazoverbindung in eine mit Natriumacetat versetzte Auflösung eines Salzes der betreffenden Alkyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure einfliessen lässt und nach längerem Stehenlassen den Farbstoff isolirt.

In den folgenden Beispielen ist die Verwendbarkeit der verschiedenen oben genannten Gruppen von Amidoverbindungen erläutert.

A. Farbstoffe aus Diazoverbindungen von Aminen (einschliesslich Nitroaminen) der Benzol- und Naphtalinreihe.

Beispiel I. Farbstoff, dargestellt aus diazotirtem Anilin + Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin oder der entsprechenden Menge eines seiner Salze erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man unter Umrühren in eine mit circa 30 kg essigsaurem Natron versetzte wässrige Auflösung von 32,1 kg phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron einfliessen. Nach etwa 24stündigem Stehenlassen erhitzt man kurze Zeit, macht alkalisch und isolirt den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Derselbe erzeugt auf Wolle im sauren Bade lebhafte gelbrothe Nüancen.

Nach vorstehendem Beispiel erhält man die analogen Farbstoffe, wenn man einerseits an Stelle von Anilin die Homologen und Analogen desselben, wie Toluidin, Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin oder die Nitroproducte von Aminen, z. B. Nitranilin, Nitrotoluidin, Nitroxylidin, Nitronaphtylamin u. s. w., verwendet, oder wenn man andererseits die Diazoderivate

der genannten Amidoproducte mit der p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure combinirt.

Zur Charakteristik dieser Farbstoffe dienen die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Nüancen, welche von einigen typischen Vertretern dieser Farbstoffgruppe auf Wolle im sauren Bade erzeugt werden:

Farbstoff aus:	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
diazotirbarem Anilin	gelbroth	röthlich gelb
diazotirtem o-Toluidin	bräunlich gelb	röthlich gelb
diazotirtem m-Nitranilin, s. S. 204	blauroth	roth
diazotirtem α-Naphtylamin, s. S. 208	gelbstichig roth	blaustichig roth

Pat. 79 425; vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 45. — 84 893 (B.); Zwk. z. D. von (aa)-Disazofarbst. — 85 233; vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 154. — 87 976, (B.); Zwk. z. D. v. (aa)-Disazofbst. — 88 596, (B.); Zwk. z. D. v. (aa)-Disazofbst. — Patentanmeldung: F. 2084. —

1. db. Farbst.: (I. 41): Pat. 40 977, (C.); Zwk. für sec. ((b) n) n . OH . Disazofbst. — Pat. 42 992, (P.); Zwk. für ((b) n) b . NH_2 Disazofbst. — 48 924, (By.); Zwk. z. D. v. ((b) n) n . NH . R sec. Disazofbst. — 52 616, (P.); Zwk. für ((b) n) b . NH . R . sec. Disazofbst. — 58 415, (By.); Zwk. für sec. Disazofbst. — 58 699, (C.); Zwk. für ((b) n) n . NH_2 . OH . sec. Disazofbst. — 59 081, (By.); Zwk. für Disazofbst. — 61 707; Zwk. für ((b) n) n . OH . sec. Disazofbst. — 62 945, (B.); Zwk. für sec. ((b) n) n . OH . sec. Disazofbst. — 63 104, (By.); für sec. Disazofbst. — 63 304, (By.); Zwk. für sec. Disazofbst. — 66 021, (By.); Zwk. für ((b) n) n . OH . sec. Disazofbst. — 66 371, (M.); Zwk. für ((b) n) n . OH . sec. Disazofbst. — 66 693, (By.); Zwk. für ((b) n) n . OH . sec. Disazofbst. — 68 529, (By.); Zwk. für sec. Disazofbst. — 69 265, (By.); Zwk. für sec. Disazofbst. — 69 445, (By.); Zwk. — 71 198, (M.); Zwk. — 71 202, (J.); Zwk. für Polyazofbst. aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. — 77 703, (By.); Zwk. S. 217. — 79 425, (B.). — 82 626, (By.); vergl. (auxo. b) b . OH . pr . Fbst. S. 166. — 84 460, (K.); Zwk.: Fbst., welche 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten. — 85 233; Zwk. vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 154. —

Pat. 86 314, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. beizenfärbender diazotirbarer Monoazofarbstoffe. 28. Jan. 1892; 27. März 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. neuer beizenfärbender Monoazofarbstoffe, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittelst metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man unter Benutzung des im Pat. 60494 beschriebenen Verfahrens solche α-Naphtylaminsulfosäuren, Amidonaphtolsulfosäuren bez. Amidonaphtoläthersulfosäuren, welche sich nach ihrer Kuppelung weiter diazotiren lassen, mit den aus aromatischen Amidocarbonsäuren entstehenden Diazoverbindungen combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man

a) Die Diazoverbindungen von o-Amidobenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, p-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure ($COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) bez. Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren) auf die folgenden Sulfosäuren: α-Naphtylamin-o-monosulfosäure (Pat. Nr. 56563), Clève's α-naphtylaminmonosulfosäure β (Bull. de la soc. chim. 26, 447), Clève's α-naphtylaminmonosulfosäure ϑ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3264), γ-Amidonaphtolmonosulfosäure nach d. V. d. Pat. 55024, S. 216, bez. α-Amido-β-naphtoläthyläther-β-monosulfosäure, welche aus β_1-Naphtol-β_3-monosulfosäure durch Aethyliren und durch weiteres Nitriren der so entstandenen β-Naphtoläthyläther-β-monosulfosäure und darauffolgendes Reduciren erhalten wird,

b) Die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxybenzoësäure durch Nitriren und Reduciren) auf die unter a) näher bezeichneten Säuren: Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure β, Clève's α-Naphtylaminmonosulfosäure ϑ bez. α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure

einwirken lässt.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die färberischen Eigenschaften der hergestellten neuen Farbstoffe: (Tab. S. 202.)

Pat. 87976, (B.); Zwk. z. D. v. substantiven (aa)-Disazofarbst. — 92799, (By.); Zwk. z. D. sec. Disazofbst. — Pat. F. 4173, (M.); Friedl. II. 337. —

II. Art: (inact. b) n. NH_2. Amidoazofarbstoffe (I. 41).

2. ind. Farbst. (I. 41):

Pat. 6715, Kl. 22, Z. Roussin & A. F. Poirrier in Paris. — V. z. D. von rothen und gelben Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins. Vom 19. Nov. 1878. (Vergl. S. 159.)

Farbstoff aus 1 Molecül o-Amidobenzoësäure und	in chromhaltiger Druckpaste auf Baumwolle gedruckt	Als Chromlack auf der Faser diazotirt und mit 2. Naphtol gekuppelt
1. Naphtylam.. 2. sulfosr.	gelblich braun	blauroth
1. Naphtylam.. 6. sulfosr.	rosaroth	braunroth
1. Naphtylam.. 7. sulfosr.	bräunlich roth	braunroth
2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs.	graubraun	violettschwarz
1.2. Amidon'oläther. 6. slfsr.	hellroth	violettstichig roth
m-Amidobenzoësäure und		
1. Naphtylam.. 2. sulfosr.	gelb	rothbraun
1. Naphtylam.. 6. sulfosr.	gelbbraun	violettschwarz
1. Naphtylam.. 7. sulfosr.	gelbbraun	violettschwarz
2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs.	braun	violett bis dunkelrothbraun
1.2. Amidon'oläther. 6 sulfosr.	bräunlich roth	blauschwarz
p-Amidobenzoësr. und		
1. Naphtylam.. 2. sulfosr.	braungelb	rothstichig dunkelbraun
1. Naphtylam.. 6. sulfosr.	braun	violett bis violettschwarz
1. Naphtylam.. 7. sulfosr.	röthlich braun	desgl.
2.8. Amidon'ol. 6. sulfosr.	röthlich braun	rothstichig dunkelbraun
1.2. Amidon'oläther. 6. sulfos.	braunroth	graublau bis grauschwarz
p-Amidosalicylsr. und		
1. Naphtylam.. 2. sulfos.	gelb	violett bis violettschwarz
1. Naphtylam.. 6. sulfos.	bräunlich gelb	graublau bis blauschwarz
1. Naphtylam.. 7. sulfos.	bräunlich gelb	desgl.
2.8. Amidon'ol. 6. sulfosr.	röthlich braun	desgl.
1.2. Amidon'oläther. 6. sulfos.	braun	blaugrün
Amido-p-Oxybenzoësäure und		
1.6. Naphtylaminsulfosr.	braun	blauschwarz
1.7. Naphtylaminsulfosr.	braun	desgl.
1.2. Amidon'oläther. 6. sulfosr.	hell rothbraun	grauschwarz

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung rother, orangefarbener und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoderivate der Nitraniline auf Naphthionsäure, 1. und 2. Naphtol oder deren Sulfoverbindungen, Resorcin und Diphenylamin, wobei die Diazoverbindung des Nitranilins auch durch die analoge Verbindung des Nitronaphtylamins, Nitrotoluidins oder Nitroxylidins ersetzt werden kann.

Von hervorragender Bedeutung für die Färberei ist der nach dem Verfahren dieses Patentes hergestellte

Orseilleersatz V: (P.), (C. R.), (Fi.), ein Farbstoff, der in allergrössten Quantitäten, seiner Egalisirfähigkeit wegen, verfärbt wird. Die ihm entsprechende Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. 1. 4. N'aminsulfosäure NH_2. ind. wurde 1878 von Roussin gewonnen. Die Kuppelung des

p-Nitrodiazobenzols mit der Naphthionsäure soll seinen Angaben zufolge in ätzalkalischer Lösung vorgenommen werden. Diese Methode ist technisch ganz unbrauchbar, da, nach ihr gearbeitet, schlechte Ausbeuten und unreine Farbstoffe resultiren. Man legt jetzt ausschliesslich in essigsaurer oder schwach salzsaurer Lösung zusammen und setzt nach vollendeter Copulation die Farbsäure in ihr Natronsalz um, indem man zum Kochen erhitzt, mit Soda übersättigt und durch Kochsalz ausfällt. Der Grund für die Unzulänglichkeit der Poirrier'schen Methode liegt darin, dass ein grosser Theil des angewandten p-Nitrodiazobenzols sich weit schneller in das nicht mehr kuppelungsfähige p-Nitrophenylnitrosamin umsetzt, als es mit dem Naphthionat zum Farbstoff zusammengeht.

Orseilleersatz kommt meist als braune, in Wasser braunroth lösliche Paste in den Handel. Salzsäure- und Aetznatronzusatz fällen aus der Lösung braunrothe Niederschläge. In Schwefelsäure löst er sich blauroth, Wasserzusatz erzeugt eine braunrothe Fällung. Er färbt Wolle im sauren Bade orseilleroth; die Färbungen sind leider nicht licht- und schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 29; Lehne Nr. 23; Handb. 730; Schultz II. 2, 204; Hummel-Kn. 304; Nietzki III. 46; Lefèvre 159.

Pat. 36 757, (Brönner in Frankfurt a/M.): [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . 2 . 6 . Naphtylaminslfs. Br. NH_2 . ind. Friedl. I. 533. — 41 510, (By.), [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . Alkyl . 2 . naphtylamin . NH_2 . ind. R. ist ein blaurother, sehr luft- und lichtechter Farbstoff, der im Uebrigen die Eigenschaften des Orseilleersatz zeigt. — 44 171, Otto N. Witt in Charlottenburg: Azofarbstoff aus Dinitranilin und den Mono- und Disulfosäuren des 2 . Naphtylamins. —

Pat. 45 787, Kl. 22, Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St.-Denis in Paris. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittelst der Diazoverbindungen des Nitranilins und ähnlicher, nitrirter Amine. Zusatz z. Pat. 6715, S. 201, vom 19. Nov. 1878. Vom 25. September 1887; ausgelegt 6. August 1888; ertheilt 12. September 1888.

Patentanspruch: Bei dem durch das Hauptpatent 6715 geschützten Verfahren zur Darstellung von Orseilleersatz die Abänderung, dass an Stelle der Piria'schen Naphthionsäure die isomere Naphthionsäure von Witt mit dem im Anspruch des Hauptpatentes genannten Meta- oder Paranitrodiazobenzol, Nitrodiazotoluol, Nitrodiazoxylol oder Nitrodiazonaphtalin combinirt wird, wodurch rothe Farbstoffe entstehen, welche eine grössere Löslichkeit in Pulver- oder Teigform und andere Nüancen besitzen, als die entsprechenden Farbstoffe des Hauptpatentes.

Unter der Witt'schen Naphthionsäure dieses Patentes ist die 1.5. Naphtylaminsulfosäure zu verstehen. Sie ist als Component enthalten im

Orseilleersatz 3 VN: (P.); Orseilleersatz V: (A.). Der Farbstoff ist das Natronsalz der Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. 1.5. N'aminslfs.. NH_2. ind. Man legt die Componenten entweder in schwach salzsaurer oder schneller in essigsaurer Lösung zusammen. Nach vollendeter Bildung des Farbstoffes wärmt man auf und erhält die Temperatur einige Stunden auf 30 bis 35^0 C., macht dann mit calc. Soda alkalisch und salzt aus. Er wird ebenso wie Orseilleersatz V in der Wollfärberei verwandt und besitzt auch annähernd die gleichen Eigenschaften. Seine Lichtechtheit lässt zu wünschen übrig. O. ist ein dunkelbraunes, in Wasser roth lösliches Pulver, dessen Lösung durch Salzsäure bläulich, durch Natronlauge braunroth gefärbt wird. In conc. Schwefelsäure löst es sich roth. — Sch.-Jul. III. 30; Lehne Nr. 25; Handb. 730; Lefèvre 159; Engl. Pat. 12 692/87; Franz. Pat. 185 908.

In Deutschland nicht patentirt ist:

Orseilleersatz N extra: (C.); Apolloroth: (G.), das Natriumsalz eines Gemenges von [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. 1. N'amin. 4. 6. disulfosäure. NH_2. ind. und [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. 1. N'amin. 4. 7. disulfosäure. NH_2. ind. Es entsteht durch Combination von p-Nitrodiazobenzol mit dem durch Sulfurirung von Naphthionsäure erhaltenen Gemenge von Dahl's 1. Naphtylamindisulfosäure II und III in essigsaurer Lösung. Es dient in der Wollfärberei zur Erzeugung orseillerother Töne und zeichnet sich ebenfalls durch besondere Egalisirfähigkeit aus, theilt aber mit den anderen ähnlichen Farbstoffen die Eigenschaft, durch längere Einwirkung von Licht stark zu verblassen. Es kommt als braunes Pulver in den Handel, welches sich leicht in heissem Wasser mit braunrother Farbe löst. Salzsäurezusatz verändert sie nach blauroth hin, Natronlauge erzeugt einen braunen Niederschlag, und Schwefelsäure löst es fuchsinroth. — Sch.-Jul. III. 31; Lehne Nr. 26; Handb. 730; Hummel-Kn. 304; Friedl. II. 311; Lefèvre 161; Amer. Pat. 376 392; Engl. Pat. 9468/87; Franz. Pat. 184 638.

Pat. 50 852, (B.): Darstellung von (ama) Disazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen, Zwk.: [inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminsulfos.. NH_2. ind. — 65 080, (Société anonyme): [inact. b. benzoylirte Diamine-azo] n. 1. 4. Naphtylaminsulfos.. NH_2. ind. S. 160. — 75 293, (By.). — 75 571, (By.), vergl. 1. ind. S. 197. — 84 657, (A); vergl. (b) n. NH_2. pr. Farbstoff S. 92. — 89 091; vergl. (b) n. OH. Farbstoff S. 161. —

2.db.Farbst. (I. 41). — Pat. 67 261, (By.); Erzeugung schwarzer Fbst. auf der Faser. — 72 665, (K.); Darstellung der 2.5.Naphtylendiamin.4.8.dslfs. Friedl. III. 482. — 78 937, (By.); Zwk. zur Darstellung von (b) Disazofbst. — 84 657, (A.); vergl. (act. b) n.NH_2.Fbst. S. 92. — 92 799, (By.); Zwk. zur Darstellung von sec. Disazofarbst. [inact. b. Nitranilin-azo] n.1.7.Naphtylaminslfs..NH_2.db. —

III. Art: (inact. b) n.NH_2.Amidoazofarbstoffe (I. 41). —

3.ind.Farbst. (I. 41). — Pat. 50 852; vergl. oben 2.ind.Farbst. — 84 657; vergl. (act. b) n.NH_2.Farbst. S. 92. —

3.db.Farbst. (I. 42). — Pat. 65 834, (D.); [act. b.p-Phenylendiamin-azo] n.1.Naphtylamin.NH_2.db.; Zwk. zur Darstellung von (a.az.a) Disazofarbst. — 67 258, (D.); desgleichen. — 67 261, (By.); Erzeugung schwarzer Farbst. auf der Faser. — 72 394, (A.); vergl. 65 834. — 75 099, (A.); [act. b.p-Phenylendiamin-azo] n.1.Naphtylamin.NH_2.db. — 84 657, (A.); vergl. (act. b) n.NH_2.Farbst. S. 92. — 87 973, (C.); Zwk. zur Darstellung von (a.az.a) Disazofarbst. [act. b.p-Phenylendiamin-azo] n.1.7.Naphtylaminsulfosäure.NH_2.db. —

IV. Art: (auxo. b) n.NH_2.Amidoazofarbstoffe (I. 42). —

4.ind.Farbst. (I. 42). — Pat. 70 678, (C.); [auxo. b.o- und p-Amidobenzyldialkylamin NH.R-azo] n.NH_2.ind. S. 165. — 75 571, (By.): S. 197.

Farbstoffe aus den Diazoverbindungen von Amidocarbonsäuren.

Beispiel V. Farbstoff, erhalten aus diazotirter p-Amido-salicylsäure + Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure.

Die aus 15,3 kg p-Amidosalicylsäure durch Diazotiren mittelst 7 kg Nitrit hergestellte Diazosalicylsäure liefert in üblicher Weise mit 32,1 kg phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron in Gegenwart von ca. 30 kg Natriumacetat gekuppelt einen Farbstoff, welcher auf Wolle in saurem Bade gelbrothe Nüancen erzeugt.

Zu analogen Farbstoffen gelangt man, wenn in Beispiel V an Stelle von p-Amidosalicylsäure andere Amidooxycarbonsäuren oder Amidocarbonsäuren benutzt werden.

In gleicher Weise werden die entsprechenden Farbstoffe dargestellt, welche an Stelle von Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure die p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure enthalten.

Von diesen Farbstoffen liefern beispielsweise die folgenden die nebenstehenden Nüancen:

Farbstoff aus:	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure
diazotirter m-Amidobenzoësäure, S. 197	bräunlichgelb	bräunlichgelb
diazotirter p-Amidosalicylsäure	gelbroth	gelbroth

Pat. 82 626, (By.); vergl. (auxo. b) n . OH . Farbst. S. 166. — 87 976, (B.); Zwk. für (aa) Disazofarbst. — 88 502; vergl. (auxo. b) n . OH . Farbst. S. 168. —

4 . db . Farbst. (I. 43). — Pat. 45 994, (O.): [auxo. b . Amido-o- und p-Kresol-p-sulfosäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 51 504, (By.): sec. Disazofarbst. für Druck und Färberei: [auxo. b . o- und p-Amidosalicyl- bez. o-Amido-m-kresolcarbonsäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. zur Darstellung von Diamantschwarz. — 55 649, (By.): [auxo. b . Amido-p-oxybenzoësäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. — 62 003, (By.): [auxo. b . Amidooxybenzoësäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. — 62 133, (By.): [auxo. b . o- und p-Amidosalicylsäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 62 134, (By.); Zusatz zu 51 504: [auxo. b . Amido-salicyl- und m-kresolcarbonsäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. — 62 932, (By.): [auxo. b . Amidosulfobenzoësäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. — 66 688, (By.): [auxo. b . Amido-o-phenolsulfosäure OH -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.; Zwk. — 66 693, (By.): desgleichen. — 70 612: Joh. Rud. Geigy & Co.: [auxo. b . α . p-Amidophenoldisulfosäure NH . R -azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 70 678, (C): [auxo. b . o- und p-Amidobenzyldialkylamin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 71 202, (Ges. für chem. Industrie): [auxo. b . Amidophenoldisulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. — 84 460, (K.); Zwk. zur Darstellung von sec. Disazofarbst. — 86 314, (By.); vergl. (b) n . NH_2 . db . Farbst. S. 200. — 92 799, (By); Zwk. zur Darstellung sec. Disazofarbst. — Patentanmeldung F. 4173; Friedl. II. 327. —

II. Gattung: (n) n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 43).

Fast die gesammten unter diese Gattung fallenden Combinationen der diazotirbaren Unterabtheilungen sind nicht um ihrer selbst willen dargestellt worden, sondern sie dienen als Zwischenproducte für die Fabrikation secundärer Disazofarbstoffe. Von diesem Gesichtspunkte aus sind sie von bedeutendem technischen Interesse; die Methoden ihrer Darstellung finden sich bei den secundären Disazofarbstoffen beschrieben. Ganz allgemein

kann gesagt werden, dass die Combination der Diazoverbindungen mit jenen Aminen der Naphtalinreihe, welche sich nach vollendeter Kuppelung weiter diazotiren lassen, am vortheilhaftesten in salzsaurer Lösung vorgenommen wird, dass sie jedoch unter diesen Umständen weit längere Zeit in Anspruch nimmt (oft 24 Stunden und mehr), als wenn man in essigsaurer Lösung combiniren würde.

Von den nicht diazotirbaren (n) n . NH_2 . ind. Amidoazofarbstoffen hat nicht ein einziger irgend welche technische Verwerthung gefunden, trotzdem sich die meisten durch besonders gute Walkechtheit auszeichnen.

I. Art: (n) n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 43).

1 . ind . Farbst. (I. 43). — Pat. 27 346: Louis Freund: [n . A.-azo] n . 1 . Amidonaphtalin . 3 . 6 und 3 . 7 . dislfs. . NH_2 . ind.; vergl. die folgende diazotirbare Sippe. S. 209. — 27 378: Ludw. Landshoff in Berlin. — 42 304, (Sch.): [n . A.-azo] 1 . Naphtylamin . 4 . 8 . dislfs. . NH_2 . ind.; vergl. (b) n . OH . Farbst. S. 102. —

Pat. 42 382, Kl. 22, H. Wichelhaus & C. Krohn in Berlin. V. z. D. eines rothen Azofarbstoffes aus Naphthionsalz. Vom 1. Juli 1887.

Patentanspruch: Darstellung eines Farbstoffes durch Einwirkung von 1 Molecül verdünnter Säure auf die wässrige Lösung von 1 Molecül Natriumnitrit und 2 Molecülen Naphthionsalz.

Es ist nöthig, während des Säurezusatzes zu kühlen. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet; der sich abspielende Vorgang entspricht der folgenden Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6{}^{NH_2}_{SO_3Na} + NaNO_3 + H_2SO_4 = \left[C_{10}H_6 {}^{-\,n=n}_{-\,SO_3H}\right] C_{10}H_5 {}^{-\,NH_2}_{-\,SO_3Na} + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Man setzt überschüssige Soda hinzu und fällt den Farbstoff durch Kochsalz aus. Er färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Ganz ähnlich dem Pat. 42 382 ist das Verfahren der zurückgezogenen Patentanmeldung F. 1235, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld: Herstellung brauner Farbstoffe aus Amidoazonaphtalinsulfosäuren. Vom 22. Jan. 1882.

Patentanspruch: Die Herstellung von braunen Farbstoffen durch Einwirkung von salpetriger Säure (1 Mol.) auf die amidosulfosauren Salze (2 Mol.) der Naphtalinreihe in neutraler oder schwach saurer Lösung, oder durch Combination von Diazonaphtalinsulfosäure mit Amidonaphtalinsulfosäure in neutraler Lösung.

Genannt sind die Combinationen:

[n . α-Naphtylaminsulfosäure-azo] n . α-Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . ind. und [n . β-Naphtylaminsulfosäure-azo] n . β-Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . ind.

Technische Anwendung haben die beiden vorstehenden Verfahren nach der angegebenen Richtung hin nicht gefunden; überhaupt ist bemerkenswerth, dass Naphtylaminsulfosäuren sich in den gewöhnlichen Azofarbstoffen als Componenten nur in den „Orseilleersatzfarbstoffen" vorfinden, trotzdem einzelne andere Combinationen eine ganz bemerkenswerthe Walkechtheit besitzen.

Pat. 42 440, (D.); vergl. (n) n . OH . Farbst. S. 181: [n . 1 . Naphtylamin . 4 . 7 . disulfosäure-azo] n . 2 . Naphtylamin . NH_2 . ind. — 43 740, (C.): [n . 2 . 7 . N'aminslfs.-azo] n . Amine! . NH_2 . ind. — 44 079, (C.): [n . 1 . Naphtylamin-azo] n . 2 . 7 . Naphtylaminslfs. . NH_2. — 57 370: Clayton Aniline Compagnie. — 75 571, (By.): s. S. 197 und 205.

Farbstoffe aus den Diazoverbindungen von Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe.

Beispiel IV. Farbstoff, erhalten aus diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G + p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

34,7 kg β-naphtylamindisulfosaures Natrium werden in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Nach beendeter Diazotirung trägt man unter Umrühren die Diazoverbindung in eine mit 30 kg Natriumacetat versetzte wässrige Lösung von 35 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosaurem Natrium ein und lässt 24 Stunden stehen. Alsdann erwärmt man, macht alkalisch, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet ihn.

Derselbe erzeugt auf Wolle im sauren Bade blaurothe Töne. Nach Beispiel IV resultiren die analogen Farbstoffe, wenn man einerseits an Stelle von β-Naphtylamindisulfosäure G andere α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren oder Amidobenzolsulfosäuren verwendet, oder wenn man die p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure durch die Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure ersetzt und diese letztere mit den Diazoverbindungen von Amidosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe combinirt. Aus der Reihe der so erhältlichen Farbstoffe werden im Folgenden die typischen Vertreter angeführt, unter Beifügung der mittelst derselben auf Wolle in saurem Bade erzielten Nüancen: (Tabelle S. 209.)

Ferner die versagte Patentanmeldung F. 2084; Friedl. I. 547.

1 . db. Farbst. (I. 43). — Das in seiner Ausdehnung so ganz besonders grosse Freund'sche Pat., dessen Spuren sich in vielen verschiedenen Azofarbstoffarten vorfinden, wird in seinen Grundzügen hier wiedergegeben,

Farbstoff aus:	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure
diazotirter m-Amidobenzolsulfosäure, s. S. 197	roth	roth
diazotirter α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure	blauroth	blaustichig roth

Farbstoff aus:	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure
diazotirter α_1-Naphtylamin-β_2 β_4-disulfosäure	bläulich roth	blauroth
diazotirter β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure	—	blaustichig roth
diazotirter β-Naphtylamindisulfosäure G	roth	blaustichig roth

weil die Combination: [n. Freund's Säure-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db. das technisch hervorragend wichtige Zwischenproduct des Naphtolschwarz ist.

Pat. 27346, Kl. 22, Louis Freund in St. Ludwig (Ober-Elsass). V. z. D. v. Amidonaphtalinsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. Vom 24. Febr. 1883. (Uebertragen auf die Badische Anilin- und Sodafabrik.)

Patentanspruch: Die Herstellung von Amidonaphtalin(di)sulfosäuren durch Reduction der in Nitroproducte übergeführten Naphtalindisulfosäuren, sowie ferner die Herstellung von Farbstoffen aus den so gewonnenen Amidonaphtalindisulfosäuren durch Einwirkung der Diazoverbindungen derselben auf Phenole, Oxyphenole, deren Aether (?), Homologen und Sulfosäuren, auf primäre, secundäre und tertiäre Basen, deren Homologen und Sulfosäuren, auf Amidoazokörper (?), deren Homologen und Sulfosäuren, oder durch Einwirkung der Amidonaphtalindisulfosäuren auf die Diazoverbindungen des Anilins, seinen Homologen und Sulfosäuren, des 1. und 2. Amidonaphtalins, dessen Homologen und Sulfosäuren, sowie des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren.

Die unter dies Patent fallende Zahl von Azocombinationen ist eine sehr grosse, trotzdem aber hat keine einzige als Selbstfarbstoff Verwendung gefunden, da diejenigen, welche aus den Diazoverbindungen der Freund'schen Säure entstehen, im Allgemeinen nicht nur schwefelunecht sind, sondern auch gegenüber bekannten Farbstoffen in der Nüance nicht zu concurriren vermögen, und der umgekehrte Process, bei welchem die Freund'schen

Säuren als Componenten dienen, liefert schlechte Ausbeuten, wennschon die entstehenden Combinationen ihrer Eigenschaften wegen wohl für Roth- und Braunfärberei Anwendung finden könnten.

Das Gemenge der Naphtylamindisulfosäuren Freund entsteht folgendermaassen: 20 kg Naphtalin werden mit 100 kg concentr. Schwefelsäure 8—10 Stunden auf 160—200° C. erhitzt. Hierauf lässt man erkalten und trägt, unter Kältezufuhr von aussen, 20 kg Salpetersäure (50 % HNO_3) oder die entsprechende Menge eines Nitrats ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reaktionsmasse in 200 l Wasser eingegossen und, nach dem Abstumpfen der grössten Menge freier Schwefelsäure mittelst Kalkmilch, durch Hinzufügen von Eisenfeilspänen reducirt. Man kalkt zum Schluss vollends und setzt die Kalksalze mit Soda um, oder fällt aus den concentrirten Lösungen die Säuren mit HCl aus. Sie leiten sich nicht von 2. sondern von 1. Amidonaphtalin ab.

Die Diazotirung der Freund'schen Säuren vollzieht sich auch in schwach sauren Lösungen äusserst glatt. Man erhält bei einiger Verdünnung Lösungen, beim concentrirteren Arbeiten krystallinische Ausscheidung der leicht löslichen Diazonaphtalindisulfosäuren. Sie lassen sich leicht mit Phenolen und Aminen vereinigen und gehen beim Kochen in saurer Lösung in neue 1. Naphtoldisulfosäuren über, aus welchen durch Kuppelung mit den geeigneten Diazoverbindungen orange- oder ponceau- bis bordeauxrothe Farbstoffe entstehen.

Hergestellt worden sind, den Angaben des Patentes zufolge, die Combinationen aus 1 Mol. der Diazonaphtalindisulfosäuren Freund mit 1 Molecül:

Phenol, S. 54	rothorange bis braunorange	1 und 2. Naphtol		ponceaurothe Farbstoffe
Anisol (!!)		Naphtoläthyläther (!!!)		
Orcin, S. 54		Naphtolsulfosäure		
Resorcin, S. 54		Naphtoldisulfosäure		
Benzylresorcin (!!)		Dioxynaphtalin		
Amidobenzol, S. 126	bordeaux-rothe bis violette Farbstoffe	1. Amidonaphtalin		gelbbraune bis rothbraune Farbstoffe
Amidotoluol, S. 126		2. Amidonaphtalin		
Amidoxylol, S. 126		Amidonaphtalindislfs.		
Amidobenzolsulfosäure		Dimethylanilin	s. S. 126	
Amidoxylolsulfosäure		Monoäthylanilin		
Amidoazobenzol (!!)		Diphenylamin		
Amidoazobenzolslfs. (!!)		Diphenylaminslfs.		
Amidoazobenzoldislfs. (!)				

Ferner die Combinationen, welche entstehen aus einem Molecül der Diazoverbindungen von

Anilin		und Amidoazobenzol	1 . Naphtylamin
Toluidin	s. S.	Amidoazobenzolslfs.	2 . Naphtylamin
Xylidin	139	Amidoazobenzoldislfs.	Amidonaphtalindislfs.
Sulfanilsäure		vgl. ((b) b) n . NH_2 . Fbst.	
Xylidinsulfosäure			

auf 1 Molecül Amidonaphtalindisulfosäure Freund.

Und endlich noch sind genannt die Farbstoffe, die dargestellt werden können aus den den Naphtylaminsulfosäuren entsprechenden Freund'schen Naphtoldisulfosäuren in Combination mit

Anilin und dessen Homologen und Sulfosäuren, s. S. 139,	Amidoazobenzol und dessen Homologen und Sulfosäuren: ((b) b) n . OH . Fbst.	und 1 und 2 . Naphtylamin und dessen Homologen und Sulfosäuren.

Pat. 27 378, Dr. Ludw. Landshoff: [n . 2 . Naphtylaminpolysulfosäuren-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. — 39 029, (C): Zwk. zur Darst. sec. Disazofarbstoffe; Brillantschwarz, Naphtolschwarz etc. — 48 924, (By.): Zwk. für sec. Disazofarbstoffe. — 49 808, (By.): [n . 1 . N'amin . 4 . 7 . dislfs.-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 50 907, (C.): Zwk. für die Darst. von Naphtylaminschwarz. — 58 699, (C.): 3. Zusatz zu 39 029; Zwk. — 61 202, (C.): Zwk. — 61 707, (By.): Zwk. — 62 945, (By.): Zwk. — 63 477, Gesellschaft für chem. Ind.: Zwk. — 66 021, (By.): Zwk. — 66 693, (By.): Zwk. — 67 259, (By.): Zwk. — 67 261, (By.): Zus. zu 61 707; Zwk. — 71 198, (M.): Zwk. — 71 202, (Ges.): Zwk. — 73 901, (K.): Zwk. — 75 293, (By.): Zwk. — 77 703, (By.): Zwk. S. 217. — 82 674, (M.): Zwk. — 84 460, (K.): Zwk. — 92 799, (By.): Zwk. — Und die Patentanmeldung F. 4173, (M.); Friedl. II. 337.

II. Art: (inact. n) n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 43).

2 . ind. Farbst. (I. 43). — Pat. 6715, Roussin & Poirrier in Paris: Orseilleersatzpatent: [inact. n . Nitronaphtylamin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylamin-sulfosr. NH_2 . ind.; vergl. (b) n . NH_2 . db. Fbst. S. 201. — 67 426, (M.); vergl. (act. n) n . OH . Fbst. S. 190. — 68 022, (M.); vergl. (act. n) n . OH . Fbst. S. 192. — 77 425, (C.); vergl. (b) n . NH_2 . pr. Farbstoff, S. 89.

2 . db. Farbst. (I. 43). — 65 273, (D.): Zwk. [inact. n . 1 . 4 . Amidoacetnaphtalid . 6 . sulfosäure-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser. — 78 831, (C.): Zwk. zur Darst. sec. Disazofbst.: [inact. n . 1 . 4 . Amidoacetnaphtalid . 6 . sulfosäure-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. —

III. Art: (act. n) n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 44).

3 . ind. Farbst. (I. 44). — Pat. 67 426, (M.); vergl. (act. n) n . OH . Fbst. S. 190. — 68 022, (M.); vergl. (act. n) n . OH . Fbst. S. 192. —

3 . db. Farbst. (I. 44). — Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Fbst. auf der Faser.

IV. Art: (auxo. n) n . NH_2 . Amidoazofarbstoffe (I. 44).

4 . ind. Farbst. (I. 44). — Pat. 75 571, (By.); Beispiel: Farbstoff, erhalten durch Kuppeln von diazotirtem α_1-Amido-β_3-naphtol mit p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure.

Die aus 15,9 kg α_1-Amido-β_3-naphtol in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung wird in eine wässrige Auflösung von 32,5 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosaurem Natron und circa 30 kg essigsaurem Natron eingetragen. Man lässt circa 24 Stunden stehen, erhitzt kurze Zeit auf 60⁰ und isolirt nach dem Alkalischmachen den Farbstoff durch Aussalzen, Abfiltriren, Pressen und Trocknen.

Auf Wolle in saurem Bade liefert die so erhaltene Combination rothe Nüancen.

Ersetzt man im letzten Beispiel das α_1-Amido-β_3-naphtol durch die isomeren Amidonaphtole oder durch Amidonaphtoläther bez. durch Amidophenole oder Amidophenoläther, so resultiren analoge Farbstoffe. An Stelle von p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure kann in gleicher Weise die Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure verwendet werden.

Man erhält mittelst dieser neuen Farbstoffe auf Wolle in saurem Bade beispielsweise folgende Nüancen:

Farbstoff aus:	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
p-Amidophenol	bräunlich gelb	gelblich roth
α_1-Amido-β_3-naphtol	braunroth	roth

4 . db. Farbst. (I. 44). — Pat. 82 674, (M.): Zwk. zur Darst. sec. Disazofbst. — 92 799, (By.): Zwk. für sec. Disazofbst. I. und II. Ordnung.

III. Familie: n . NH_2 . OH . Amidooxyazofarbstoffe. (I. 39, 44, 45.)

I. Gattung: (b) n . NH_2 . OH . Amidooxyazofarbstoffe (I. 45).

I. Art: (b) n . NH_2 . OH . Amidooxyazofarbstoffe (I. 45).

1 . ind. Farbst. (I. 45, sauer combinirt). — Vergl. weiter unten 1 . db. Farbst. — Pat. 55 024, (C.): [b . A-azo] n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfo-

säure . NH₂ . OH . ind., S. 216; Friedl. II. 315. — 57 007, (C.): Zusatz zu 55 024, S. 223. —

Pat. 77 256, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. Metallbeizen färbender Azofarbstoffe mittelst α_1-Amido-β_1-naphtol. 19. Juli 1893; 27. Sept. 1894.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung Metallbeizen färbender Azofarbstoffe aus α_1-Amido-β_1-naphtol durch Combination derselben in saurer Lösung mit Diazoverbindungen.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Combination von α_1-Amido-β_1-naphtol mit den Diazoverbindungen von Sulfanilsäure und Naphthionsäure.

Die Fähigkeit gewisser Farbstoffe, Lacke zu bilden, beruht auf der Anwesenheit der substituirenden Gruppen OH : OH — OH : COOH — OH : NO = 1 : 2, gleichviel in welchem Kern der Azoverbindung sie auch stehen mögen. Es hat sich nun gezeigt, dass das Gruppenpaar OH : NH = 1 : 2 einen ähnlichen Einfluss ausüben kann, da man durch Combination von Diazoverbindungen mit 1 . 2 . Amidonaphtol Farbstoffe erhält, welche Metallbeizen anfärben und sich sowohl durch ihre Ergiebigkeit, als auch durch ihre Echtheit auszeichnen.

[b . p - Sulfanils. - azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtol OH . NH_2 . ind.:

Man giebt die aus 17,3 kg Sulfanilsäure in bekannter Weise hergestellte Diazoverbindung zu einer Lösung von 16 kg Amidonaphtol in verdünnter Essigsäure. Der obige Farbstoff scheidet sich sofort als krystallinisches, schwarzgrünes Pulver aus, welches nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt und gepresst wird. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade gelbroth; durch nachträgliches Behandeln mit Chromsalzen, z. B. Fluorchrom in kochendem, essigsauren Bade, erhält man eine tief schwarzviolette Färbung, die auch entsteht, wenn man beim Färben gechromte Wolle in Anwendung bringt.

Ersetzt man die Sulfanilsäure durch Naphthionsäure, so entsteht der (b) n . OH . NH_2 . Amidooxyazofarbstoff: [n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtol . OH . NH_2 . ind. Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade bräunlichroth, gechromte Wolle schwarzblau.

Pat. 78 875, Leopold Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. v. Farbstoffen aus Diazosafraninen und Amidonaphtolen. 26. Nov. 1893; 11. Dec. 1894.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen, die tanningebeizte Baumwolle wasch- und lichtecht blauschwarz

färben, durch Combination von Diazosafranin mit Amidonaphtolen in saurer oder in alkalischer Lösung.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass $\alpha_1 \beta_3$-, $\alpha_1 \beta_4$-, $\alpha_1 \alpha_3$-, $\alpha_1 \alpha_4$-, $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol mit Diazosafranin in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

Beispiel: 35 kg Safranin $C_{20}H_{19}N_4Cl$ werden in Wasser gelöst und nach Zusatz von genügend Salzsäure mit 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die entstandene blaugefärbte Diazoverbindung wird in die Lösung von 16 kg 1.3. Amidonaphtol (Pat. 69 458) in 12 kg Salzsäure eingetragen. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung beendet. Man fällt den Farbstoff mit Kochsalz. Er ist mit schwarzblauer Farbe in Wasser löslich und färbt tanningebeizte Baumwolle intensiv blauschwarz. Anstatt in saurer Lösung kann man auch in alkalischer Lösung combiniren, dann ansäuern und ausfällen. Er unterscheidet sich nur sehr wenig von dem in saurer Lösung gebildeten und wird in reinem Zustande sogar höchst wahrscheinlich vollkommen identisch sein, da man annehmen muss, dass in beiden Fällen die Azogruppe in die 4. Stellung des Naphtalinkernes eingreift. — Bei der alkalischen Combination entsteht sofort ein schwarz gefärbter Niederschlag, den man in einen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure einträgt und daraus dann das Bichlorhydrat durch Kochsalz ausfällt. Die Färbeeigenschaften der hergestellten Combinationen sind folgende:

Diazosafranin combinirt mit	in saurer Lösung	in alkalischer Lösung
1.6. Amidonaphtol	blauschwarz	blauschwarz
1.7. Amidonaphtol	schwarz	schwarz
1.5. Amidonaphtol	grünschwarz	grünschwarz
1.8. Amidonaphtol	blauschwarz	blauschwarz
2.7. Amidonaphtol	schwarzblau	schwarzblau

Pat. 79 425; vergl. (b) b. OH. pr. Fbst. S. 45. — 87 976, (B.): Zwk. zur Darst. von Benzidinfbst. —

Pat. 90 310, Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. V. z. D. von wasserlöslichen Azofarbstoffen aus β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol. 4. Febr. 1896; 2. Jan. 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von wasserlöslichen basischen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man Diazoverbindungen mit den Salzen von β_1-Trialkylammonium-β_4-naphtol vereinigt;

2. In dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren die Anwendung der Diazoverbindungen der folgenden Basen: m-Nitranilin, Anilin, Toluidin,

Xylidin, Cumidin, Naphtylamin, o-Amidophenoläther, Benzidin, Dianisidin.

2. Trimethylammonium. 7. naphtol wird dargestellt, indem man eine alkalisch-alkoholische Lösung des 2. 7. Amidonaphtols bei einer Temperatur von 110° so lange mit Chlormethyl behandelt, bis dieses nicht mehr absorbirt wird. Den Alkohol destillirt man dann ab, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verwendet die Lösung direct zur Farbstoffbildung. Aus conc. Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Ammoniumbase in grossen farblosen Blättern aus; es kann auch durch Aussalzen isolirt werden. Im Gegensatz zu den Salzen des Amidonaphtols wird die wässrige Lösung durch Soda nicht gefällt. — Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man zunächst die 2. 7. Naphtolsulfosäure durch Erhitzen mit wässrigem Dimethylamin im Autoclaven auf 220° in die Dimethyl. 2. 7. naphtylaminsulfosäure überführt, diese durch die Alkalischmelze in Dimethyl. 2. 7. amidonaphtol verwandelt und an letzteres 1 Molecül Chlor oder Jodmethyl anlagert.

Diese Trialkylammoniumbasen besitzen die Fähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu basischen Farbstoffen zu vereinigen, welche im allgemeinen die Nüance der 2. Naphtolcombinationen zeigen. Die Trialkylammoniumgruppe hat nicht mehr die Eigenschaften eines Auxochroms, sie macht aber die Farbstoffe leicht löslich, und erfüllt damit denselben Zweck wie die Sulfogruppe bei den Säureazofarbstoffen. Die neuen Combinationen besitzen die reinen und lebhaften Töne und die Lichtechtheit der 2. Naphtolfarbstoffe. Ihre Nüancen variiren von gelb über orange, scharlachroth, blauroth bis blauviolett und unterscheiden sich dadurch, sowie durch ihre Leichtlöslichkeit, sehr charakteristisch von den Azofarbstoffen aus dem primären, secundären und tertiären Amidonaphtol, da diese durchweg äusserst schwer löslich sind und werthlose bräunliche oder grauviolette Töne zeigen.

Die Darstellung vollzieht sich in sodaalkalischer Lösung, wobei sich die Farbstoffe abscheiden. Man filtrirt, löst in verdünnter Salzsäure und fällt die Farbstoffsalze durch NaCl. Sie färben tannirte Baumwolle in obigen Nüancen. Die Färbungen sind echt gegen Alkalien, Säure und Licht. (Tabelle S. 216.)

Pat. 93312, O. N. Witt: Farbstoffe aus Diazoverbindungen und Naphtacetol; vergl. unten 2. ind. Farbst., S. 220. — Patentanmeldung F. 6114; Friedl. III. 621. —

1. db. Farbst. (I. 45), alkalisch combinirt. —

die Diazoverbindung				
aus		färbt	aus	färbt
Anilin	combinirt mit 2 . Trialkyl-ammonium . 7 . naphtol	orange	1 . Naphtylam.	bordeaux
Toluidin		rothorange	2 . Naphtylam.	roth
Xylidin		scharlach		
Cumidin		roth	Benzidin	violett
m-Nitranilin, S. 220		gelb	Dianisidin	blauviolett
o-Amidophenoläther, S. 223		safraninroth	vergl. (aa) Farbst.	

Pat. 55 024, Kl. 22, Leop. Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. Vom 13. Oct. 1889; ausgelegt 16. Juni 1890; ertheilt 3. Dec. 1890.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Farbstoffen durch Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Anilinsulfosäure, o-Toluidinsulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, α-Naphtylamin-α-disulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, p-Anilindisulfosäure, o-Toluidindisulfosäure, p-Nitranilin, m-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzoldisulfosäure;

2. V. z. D. von Farbstoffen durch Combination von γ-Amidonaphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit den unter 1. aufgeführten Diazoverbindungen.

Die für die Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe in neuerer Zeit so ausserordentlich wichtig gewordene Gammasäure: 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure wird durch dieses Patent zum ersten Male in die Azofarbstoffchemie eingeführt. Es ist sehr beachtenswerth, dass zwei verschiedene Reihen von Combinationen entstehen, je nachdem man den Componenten in alkalischer oder saurer Lösung zusammenlegt. Man erhält die Säure nach dem Verfahren des für nichtig erklärten Pat. 53 076, indem man die aus dem G-salz durch Umsetzen mit Ammoniak gewonnene 2 . Naphtylamin . 6 . 8 . disulfosäure mit der doppelten Menge Aetznatron und etwas Wasser bei Temperaturen über 200° C. verschmilzt. Man kuppelt in sodaalkalischer oder in essigsaurer Lösung und scheidet die Farbstoffe durch Kochsalz ab. Sie färben Wolle im sauren Bade leicht und intensiv an und zeichnen sich dadurch aus, dass sie licht-, chlor-, schwefel- und meist auch wasch- und walkecht sind. Die Nüancen ihrer Wollfärbungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Combination der Diazoverbindung von	alkalisch gekuppelt mit	sauer gekuppelt mit
	2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . sulfos.	
Anilin	braunroth	ziegelroth
o-Toluidin	orseilleroth	braunroth
m-Xylidin	braunroth	braun
p-Anilinsulfosr.	rothbraun	ponceau
p-Anilindisulfosr.	braun	ponceau bläulich
o-Toluidinsulfosr.	braun	orseilleroth
o-Toluidindisulfosr.	braun	blaues Ponceau
p-Nitranilin } S. 220	braun	violett
m-Nitranilin } S. 220	braun	roth
1 . Naphtylamin } vergl. S. 223	blaues Bordeaux	rothes Bordeaux
2 . Naphtylamin } vergl. S. 223	braunroth	trübes Roth
1 . 4 . N'aminsulfosr. } vergl. S. 223	korinth	amaranth
2 . 6 . N'aminsulfosr. } vergl. S. 223	rothbraun	ponceau
1 . N'amin . 3 . 6 . disulfosr. } vergl. S. 223	korinth	carmoisin
2 . N'amin . 6 . 8 . disulfosr. } vergl. S. 223	braunroth	rubinroth
Amidoazobenzol } vgl. ((b) b) n . NH_2 . OH . Fbst.	rothviolett	rothbraun
Amidoazotoluol } vgl. ((b) b) n . NH_2 . OH . Fbst.	rothviolett	rothbraun
Amidoazobenzoldislfs. } vgl. ((b) b) n . NH_2 . OH . Fbst.	bordeaux	blauviolett

Pat. 58 306, (C.); Zwk. zur Darstellung sec. Disazofarbst.: [b . A.-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther, bez. 6 . sulfosäure . NH_2 . o. R. db. — 62 368, (By.): [b . A.-azo] n . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. — 63 104, (By.); [b . m - Amidobenzoësäure-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . NH_2 . o . R . db.; Zwk. für sec. Disazofarbst. — 63 304, (By.): Farbst. für Druck und Färberei: [b . Amidophtalsäure-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . NH_2 . o . R . db.; Zwk. — 65 077, (C.); Zwk. [b . Anilin-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . NH_2 . o . R . db. — 66 888, (By.); Zwk. [b . A.-azo] n . 1 . 5 . Amidonaphtol . NH_2 . OH . db. S. 186. — 73 048. — 74 059, (By.); Zwk. [b . schwefelhaltige Basen-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . und 7 . slfs. . NH_2 . o . R . db. — 74 060, (By.); Zwk. [b . schwefelhaltige Basen-azo] n . 1 . 5, 1 . 6, 1 . 7, 1 . 8 und 2 . 8 . Amidonaphtol . NH_2 . OH . db. — 75 551, (By.); Zwk. [b . A.-azo] n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther und -sulfosäuren . NH_2 . o . R . db. —

Pat. 77 703, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\,\beta_1$-disulfosäure. Zusatz zu Pat. 62 368 vom 13. Nov. 1890; patentirt 22. Febr. 1893; 20. Oct. 1894.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 62 368 zur

Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure hier die $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure mit den Diazoderivaten der nachstehenden Amidoverbindungen in alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung combinirt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$), m-Nitranilin, Nitro-o-toluidin, p-Amidophenol, o-Anisidin, p-Phenylendiamin (einseitig diazotirt), p-Sulfanilsäure, p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4$), m-Amidobenzoësäure, p-Amidosalicylsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol, $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtoläther, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, o-Anisidinazobenzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + o-Anisidin), α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin), α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azo-naphtalin (aus diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure).

Das Verfahren zur Darstellung der Azofarbstoffe aus obiger $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt in analoger Weise, wie es in Pat. 62 368 beschrieben ist. Man kann auch hier die Kuppelung mit den Diazoverbindungen in alkalischer oder essigsaurer Lösung vornehmen.

Beispiel: Farbstoff aus Diazobenzolchlorid und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure.

Die aus 9,3 kg Anilin in salzsaurer Lösung mittelst 7 kg Natriumnitrit erhaltene Lösung von Diazobenzochlorid lässt man in eine eiskalte, mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 36,3 kg des Natronsalzes der obigen Amidonaphtoldisulfosäure einfliessen. Die Farbstoffbildung wird in üblicher Weise durch Aussalzen, Pressen oder Trocknen isolirt. Auf Wolle erzeugt derselbe in saurem Bade ein blaustichiges Roth.

Nimmt man die Kuppelung in schwach essigsaurer Lösung vor, so resultirt der gleiche Farbstoff.

In analoger Weise gelangt man zu den übrigen Farbstoffen, wenn man an Stelle von Diazobenzol die Diazoverbindungen von anderen Aminen bez. von Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bez. von Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten mit der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäure (in alkalischer oder essigsaurer Lösung) kuppelt. Die Farbstoffe sind hinsichtlich ihres Egalisirungsvermögens und ihrer Alkaliechtheit den Farbstoffen des Pat. 62 368 noch überlegen. Die nachstehende Tabelle enthält eine Zu-

sammenstellung der wichtigsten, aus der genannten Amidonaphtoldisulfosäure durch Kuppeln in alkalischer bez. schwach essigsauser Lösung gewonnenen Monoazofarbstoffe unter Beifügung der entsprechenden Nüancen, welche von den betreffenden Farbstoffen auf Wolle in saurem Bade erzeugt werden:

1.	diazot. Anilin	$+ \alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_1$-disulfosäure	blauroth
2.	„ o-Toluidin		—
3.	„ p-Toluidin		—
4.	„ m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$)		—
5.	„ m-Nitranilin		roth
6.	„ Nitro-o-toluidin		bräunlichroth
7.	„ p-Amidophenol		blauroth
8.	„ o-Anisidin		—
9.	„ p-Phenylendiamin (eins. diazot.)		violett
10.	„ p-Sulfanilsäure		blauroth
11.	„ p-Toluidin-o-sulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$)		—
12.	diazot. m-Amidobenzoësäure		—
13.	„ p-Amidosalicylsäure		rothviolett
14.	„ α-Naphtylamin		—
15.	„ β-Naphtylamin		blauroth
16.	„ $\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol		graublau
17.	„ $\alpha_1 \alpha_1$-Amidonaphtoläther		blau
18.	„ α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure		—
19.	diazot. α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure		rothviolett
20.	„ β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure		blauroth
21.	„ Amidoazobenzol		rothviolett
22.	„ Amidoazotoluol		violett
23.	„ Amidoazobenzolmonosulfosäure		rothviolett
24.	„ Amidoazotoluolmonosulfosäure		violett
25.	„ o-Anisidin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + o-Anisidin)		blau
26.	diazot. α-Amidonaphtalin-azo-benzol-p-sulfosäure (aus diazot. p-Sulfanilsäure + α-Naphtylamin)		grünlichblau
27.	diazot. α_1-Amidonaphtalin-β_4-sulfosäure-azonaphtalin (aus diazot. α-Naphtylamin + α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure)		blaugrün

Die obige α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2 β_1-disulfosäure zeigt beim Kuppeln mit Diazoverbindungen in salzsaurer Lösung insofern ein eigenthümliches Verhalten, als gewisse Diazoverbindungen (z. B. Diazobenzol) sich nur schwer oder überhaupt nicht kuppeln lassen, während andere Diazoproducte (z. B. diejenigen aus Nitranilinen, Sulfanilsäure u. s. w.) zwar Farbstoffe liefern, wobei aber die Farbstoffbildung in der Weise stattfindet, dass aus dem Amidonaphtoldisulfosäuremolecül eine Sulfogruppe durch den Azorest verdrängt wird; da die in letzterem Falle entstehenden Farbstoffe sich nicht weiter diazotiren lassen, so folgert man, dass beim Kuppeln in salzsaurer Lösung der Azorest in die β_1-Stellung des α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäuremolecüls unter Verdrängung der darin befindlichen Sulfogruppe eintritt.

Pat. 78 875, (C.); vergl. oben 1.ind.Farbst. S. 213. — 79 171; vergl. (b) n.OH.Farbst. S. 152. — 79 425; vergl. (b) b.OH.pr.Farbst. S. 45. — 83 523, (By.); Zwk. zur Darstellung sec. Disazofarbstoffe. — 86 314, (By.); vergl. (b) n.NH_2.db.Farbst. S. 200. — 87 976, (B.); Zwk. für (aa) Disazofarbst. — 92 708; Zwk. für sec. Disazofarbst. — Ferner die versagten Patentanmeldungen: F. 4559; Zwk. für Disazofarbst. Friedl. II. 338 und F. 6114, (By.); Friedl. III. 621. —

II. Art: (inact. b) n.NH_2.OH.Amidooxyazofarbstoffe (I. 46).

2.ind.Farbst. (I. 46) sauer combinirt: — Pat. 55 024, (C.): [inact. b.p-Nitranilin-azo] n.2.8.Amidonaphtol.6.sulfosäure.NH_2.OH.ind. — 57 007, (C.); dem vorhergehenden ähnlich, S. 223. — 73 607, (C.); Tabelle: [inact. b.p-Nitranilin-azo] n.1.8.Amidophenolsulfosäuren.NH_2.OH.ind. — 75 432, (C.): [inact. b.p-Nitranilin-azo] n.1.8.Amidon'ol.3.6.disulfosäure.NH_2.OH.ind. — 89 091; vergl. (inact. b) n.OH.Farbst. S. 161. — 90 310, Geigy & Co.: 1.Trialkylammonium.7.naphtol; vergl. (b) n.NH_2.OH.Farbstoff, S. 214. — 90 770, (M.): [inact. b.Nitranilin-azo] n.1.8. Amidon'ol.3.6.disulfosäuren.NH_2.OH.ind. — 91 283, (M.): [inact. b.Nitranilin-azo] n.2.8.Amidonaphtol.6.sulfosäure.NH_2.OH.ind. S. 222. — 93 312, O. N. Witt: Naphtacetolfarbstoffe. —

2.db.Farbst.: (I. 46); alkal. combinirt. — Pat. 55 024, (C.): [inact. b.Nitranilin-azo] n.2.8.Amidonaphtol.6.sulfosäure.NH_2.OH.db.; oben: (b) n.NH_2.OH.Fbst. S. 216. — 57 007, (C.): [inact. b.p-Nitranilin-azo] n.Amidonaphtolsulfosäure B.OH.NH_2.db. S. 224. — 62 368, (By.); [inact. b.Nitranilin-azo] n.Amidon'oldisulfosäure.NH_2.OH.db. — 77 703, (By.); vergl. (b) n.NH_2.OH.db.Fbst. S. 217. — 81 836, (C.); Zwk. z. D. v. (a.az.a) Fbst. — 86 110, (C.); Zwk. z. D. v. (a.az.a) Disazofarbstoffen

höherer Ordnung. — 89091; vergl. (b) n.OH.Farbst. S. 161. — 90770, (M.); Zwk. cf. folgende Art, 3.db. Farbstoffe. —

III. Art: (act. b) n.NH_2.OH.Amidoazofarbstoffe (I. 46).

3.ind.Farbst. (I. 46); sauer combinirt. —

Pat. 90770, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Amidoazofarbstoffen aus β-Amidonaphtoldislfs. des Pat. 53023. 6. Dez. 1892; 30. Jan. 1897.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzer alkaliechter Säuremonoazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53023, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-toluidin, und $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtylamin einerseits und Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53023 in schwach saurer oder alkalischer Lösung andererseits erhaltenen Farbstoffe mit Schwefelalkalien oder Polysulfureten der Alkalien in neutraler oder alkalischer Lösung reducirt.

Die nach dem Verfahren des Patentanspruches gewonnenen (prim.?) Combinationen:

[act. b.p-Phenylendiamin-azo] n.Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53023).
NH_2.OH.ind.

[act. b.p-Toluylendiamin-azo] n.Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53023).
NH_2.OH.ind.

[act. n.1.4.Naphtylendiamin-azo] n.Amidon'oldislfs. (Pat. 53023).
NH_2.OH.ind.

sind die ersten Beispiele von direct schwarzfärbenden Monoazofarbstoffen. Dass sie thatsächlich in diese Klasse gehören, und nicht etwa zu den Azoxyderivaten zu rechnen sind, geht daraus hervor, dass man die identischen Farbstoffe durch Verseifen der aus diazotirtem Acet-p-phenylendiamin dargestellten Monoazofarbstoffe erhält. Letzteres Verfahren wird überhaupt in der Technik fast ausschliesslich angewandt, wenngleich man auch auf folgendem weniger empfehlenswerthen Wege zu den genannten act. Verbindungen gelangen kann.

Man vereinigt die Diazoverbindung des p-Nitranilins, p-Nitro-o-toluidins, 1.4.Nitronaphtylamins mit Amidonaphtoldisulfosäure in schwach saurer oder alkalischer Lösung zu Monoazofarbstoffen und unterwirft diese der alkalischen Reduction durch Schwefelalkalien (z. B. auf 18,8 kg Nitronaphtylamin: 50—60 kg Na_2S bei 60° C.), wodurch die Nitrogruppe in die freie Amidogruppe übergeht. Nimmt man die Kuppelung in saurer Lösung vor, so kommt man zu anders constituirten Farbstoffen, als wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. Im ersteren Falle

tritt die Azogruppe in ortho-Stellung zur Amidogruppe, es vollzieht sich Atomverschiebung und nach der Reduction ist dann überhaupt nur ein diazotirbares NH_2 vorhanden. Im zweiten Falle wirkt die OH-gruppe platzanweisend, und nach der Reduction sind dann zwei diazotirbare Amidogruppen vorhanden, die eine im Benzol-, die andere im Naphtalinkern. Durch Ausnützung dieser Eigenschaften gelangt man zu den verschiedenartigsten Farbstoffindividuen.

In trockenem Zustande stellen die neuen Monoazofarbstoffe bräunliche Massen mit metallisch schimmernder Oberfläche vor. Die freien Farbsäuren sind in Wasser schwer, die Alkalisalze leicht löslich. Vor dem im Handel befindlichen Wollschwarz zeichnen sie sich aus durch grosse Färbekraft und ein besonders gutes Egalisirungsvermögen, welches leider der grössten Menge der schwarzfärbenden Azofarbstoffe fehlt. In schwächeren Ausfärbungen ziehen sie violett bis blau auf Wolle.

Pat. 91 283, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. neuen Amidoazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure G des D. R. P. 53 076. 6. Dez. 1892; 5. März 1897.

Patentanspruch: V. z. D. neuer rother bis rothvioletter alkaliechter Säureazofarbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäure G des D. R. P 53 076, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Nitranilin, p-Nitro-o-Toluidin, p-Nitro-m-Xylidin, $\alpha_1 \alpha_4$-Nitronaphtylamin einerseits und Amidonaphtolsulfosäure G des D. R. P. 53 076 andererseits in saurer Lösung erhaltenen Farbstoffe mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker, Schwefelnatrium, Polysulfureten der Alkalien, Zinnoxydul, Eisenoxydulhydrat in neutraler oder alkalischer Lösung behandelt.

Die reducirten Monoazofarbstoffe:

[act. b. p-Phenylendiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH.
[act. b. p-Amido-o-toluidin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH.
[act. b. p-Amido-m-Xylidin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH.
[act. n. 1. 4. Naphtylendiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH

sind gleichzeitig Basen und Säuren. Durch Zusatz von Mineralsäuren fallen aus den wässrigen Lösungen die freien, äusserst schwer löslichen Farbstoffsulfosäuren aus, die essigsaure und kohlensaure Salze zu zerlegen vermögen. Im letzteren Falle entstehen die leicht löslichen Alkalisalze, welche krystallisiren und in trockenem Zustande ein metallglänzendes, röthlich bis grünlichbraunes Ansehen haben. Die Farbstoffe egalisiren gut, besitzen hervorragendes Färbevermögen, sind alkali-, wasch- und lichtecht und stehen in allen sonstigen Eigenschaften den besten rothen Azofarbstoffen nicht nach.

Die stellungsisomeren Farbstoffe, welche man erhält durch Reduction der in alkalischer Lösung gekuppelten Combinationen, bleiben hinter den obengenannten an Klarheit und Schönheit der Nüance erheblich zurück; sie sind erwähnt in Pat. 81 836.

3. db. Farbst.: (I. 46), alkalisch combinirt. — Pat. 77 703, (By.); vergl. (b) n. NH_2. OH. db. Fbst. S. 217. — 81 836, (C.); Zwk. z. D. (a. a z. a) Disazofarbst. — 86 110, (C.); Zwk. z. D. v. (a. a z. a) Disazofarbst. höherer Ordnung. — 90 770; siehe oben diese Art 3. ind. Fbst. S. 221. —

IV. Art: (auxo. b) n. NH_2. OH. Amidooxyazofarbstoffe (I. 47.).

4. ind. Farbst. (I. 47), sauer combinirt. — Pat. 58 688, (By.); [auxo. b. Amidodiphenylamin-azo] n. Amidonaphtolsulfosäuren. NH_2. OH. ind. S. 79. — 82 626, (By.); Farbstoffe aus der Diazoverbindung von Amidobenzylamin; vergl. (auxo. b) n. OH. pr. Fbst. S. 166. — 87 976, (B.); Zwk. für Benzidinfbst. — 90 310, Geigy & Co. [auxo. b. A-azo] n. Trialkylammonium. 7. naphtol; vergl. (b) n. NH_2. OH. ind. Fbst. S. 214. —

4. db. Farbst. (I. 47), alkalisch combinirt. — Pat. 58 688, (M.); [auxo. b. Amidodiphenylamin-azo] n. Amidon'olslfsrn.. NH_2. OH. db.; vergl. (auxo. b) n. OH. pr. Fbst. S. 79. — 58 868, (B.); Zwk.: [auxo. b. A-azo] n. Amidonaphtoxylessigsäure. NH_2. o. R. db. — 62 003, (By.); Zwk. [auxo. b. Amido-p-oxybenzoësäure-azo] n. 1. 2. Amidonaphtoläther. NH_2. o. R. db. — 62 133, (By.); Zwk. [auxo. b. o- und p-Amidosalicylsäure-azo] n. 1. 2. Amidonaphtoläther. NH_2. o. R. db. — 62 368, (By.); Zwk. [auxo. b. Anisidin, Phenetidin, Cresidin-azo] n. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6 und 4. 6. disulfosäure. NH_2. OH. db. — 68 529, (By.). — 69 445, (By.). — 77 703. — 82 626, (By.); vergl. (auxo. b) n. OH. Fbst. — 86 314; vergl. (b) n. NH_2. db. Fbst. S. 200. — 87 976, (B.); Zwk. für subst. Farbst. —

II. Gattung: (n) n. NH_2. OH. Amidooxyazofarbstoffe (I. 47).

I. Art: (n) n. NH_2. OH. Amidooxyazofarbstoffe (I. 47).

1. ind. Farbst. (I. 47), sauer combinirt: — Pat. 55 024, (C.); S. 216. — Pat. 57 007, (C.): [n. A-azo] n. 2. 8. Amidon'ol. 6. sulfosäure. NH_2. OH; vergl. diese Art 1. db. Fbst. — 77 256; vergl. (b) n. NH_2. OH. ind. Fbst. S. 213. — 90 310, Geigy & Co.: 2. Trialkylammonium. 7. naphtolderivate; vergl. (b) n. NH_2. OH. ind. Fbst. S. 214. — 93 312, N. O. Witt: Naphtacetolcombinationen; vergl. (inact. b) n. NH_2. OH. ind. Fbst. S. 220. —

1. db. Farbst. (I. 47), alkalisch combinirt: Pat. 55 024, (C.); S. 216.

Pat. 57 007, Kl. 22, Leop. Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.

— Zusatz zu Pat. 55 024, S. 216. Vom 2. Sept. 1890; ausgelegt den 27. Nov. 1890; 15. April 1891.

Patentansprüche: 1. Neuerung in d. V. d. Patentanspruches 1 des Hauptpatentes, indem an Stelle von γ-Amidonaphtolsulfosäure die Amidonaphtolsulfosäure B in alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen folgender Körper verbunden wird: Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-monoslfs. (Brönner), β-Naphtylaminmonoslfs. F, β-Naphtylamin-γ-dislfs., α-Naphtylamin-α-dislfs., Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, p-Nitranilin, diazotirte α-Naphtylamin-α-disulfosäure combinirt mit α-Naphtylamin, diazotirte β-Naphtylamin-γ-disulfosäure combinirt mit α-Naphtylamin.

2. Neuerung in d. V. d. Patentanspruches 2 des Hauptpatentes, indem an Stelle von γ-Amidonaphtolslfs. die Amidonaphtolslfs. B in neutraler oder schwach saurer Lösung mit den folgenden Diazoverbindungen combinirt wird: Anilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, p-Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-monoslfs. (Brönner), β-Naphtylaminmonoslfs. F, β-Naphtylamin-γ-dislfs., α-Naphtylamin-α-dislfs., Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, p-Nitranilin. —

Die hier zum ersten Male genannte Amidonaphtolsulfosäure B entsteht durch Verschmelzen der 1.Amidonaphtalin.3.7.disulfosäure B. Die letztere erhält man in Form ihres Natronsalzes, wenn man 3.7.Naphtalindisulfosäure in der Kälte mononitrirt, das rohe Nitrirungsproduct reducirt und die neutrale Lösung mit genügend Kochsalz fällt. 30 kg 1.amidonaphtalin.3.7.disulfosaures Natron B werden mit 40 kg Natronhydrat und 60 l Wasser 6 Stunden im geschlossenen Gefäss auf 200—210° C. erhitzt. Neben dem Salz der Amidonaphtolsulfosäure B entstehen Isomere, deren Säuren in Wasser leicht löslich sind. Nach dem Erkalten der Schmelze verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und säuert mit Salzsäure an. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann die in Form farbloser Nädelchen ausgeschiedene Amidonaphtolsulfosäure B von den gelöst bleibenden Isomeren ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Sie lässt sich durch salpetrige Säure in saurer Lösung in eine schwer lösliche gelbe Diazoverbindung überführen, welche durch Kochen mit Alkohol unter Entwicklung von Stickstoff die 3.7.Naphtolsulfosäure Schäffer liefert. Man darf annehmen, dass die Amidonaphtolsulfosäure B die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 7 : 3$ besitzt, wennschon, sie jenem Befund zufolge, auch 1 : 3 : 7 sein könnte, weil sie mit der gleichen Diazoverbindung combinirt, zwei ganz verschiedene Reihen von Farbstoffen liefert, je nachdem man sauer oder alkalisch zusammenlegt, wie sich aus der folgenden Gegenüberstellung ergiebt.

1 . 7 . Amidonaphtol . 3 . sulfosäure combinirt mit der Diazoverbindung von	alkalisch	saurer Lösung
Anilin } s. S. 213	bordeaux	braun
Sulfanilsäure } s. S. 213	desgl.	ziegelroth
p-Nitranilin, s. S. 220	blauschwarz	bordeaux
1 . Naphtylamin	violett	rothbraun
2 . Naphtylamin	rothviolett	gelbbraun
1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure	blauviolett	roth
1 . N'amin . 3 . 6 . disulfosäure	violett	roth
2 . Naphtylamin . 6 . sulfosäure	rothviolett	ziegelroth
2 . Naphtylamin . 7 . sulfosäure	violett	braun
2 . Naphtylamin . 6 . 8 . disulfosäure	violett	gelbroth
Amidoazobenzol } vergl. ((b) b) n . NH_2 . OH . Fbst.	röthlich schwarz	corinth
Amidoazotoluol } vergl. ((b) b) n . NH_2 . OH . Fbst.	bläulich schwarz	violett
[1 . N'amin . 3 . 6 . dislfs.-azo] 1 . N'amin . NH_2	grünlich	
[2 . N'amin . 6 . 8 . dislfs.-azo] 1 . N'amin . NH_2 vergl. ((n) n) n . NH_2 . OH . Fbst.	grünlich	

Pat. 58 306, (C.); Zwk. für sec. Disazofbst. — 58 868 (B.); Zwk. für sec. Disazofbst. mit der 1 . Amido . 2 . naphtoxylessigsäure. — 62 368, (By.) [n . A-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. — 65 077, (C.); Zwk.: [n . 1 . und 2 . Naphtylamin-azo] n . 1 . 2 . Amidon'oläther . NH_2 . oR . db. u. [n . 2. Naphtylamin . 6 . 8 . disulfosäure-azo] n . 1 . Amido . 2 . sulfonaphtoläther NH_2 . oR . db. — 75 551, (By.); Zwk. — 77 703; vergl. (b) n . NH_2 . OH . Fbst. S. 217. — Patentanmeldung F: 5459, versagt; Zwk. Friedl. II. 338.

Die Patente der drei anderen Arten dieser II. Gattung sollen nicht getrennt aufgeführt werden, da die geringe Anzahl der bekannten (inact. n), (act. n) und (auxo. n) n . NH_2 . OH . Individuen die Orientirung auch ohne Systematisirung leicht macht. Man vergl. I. 47 und 48.

Pat. 75 710; vergl. (auxo. n) n . OH . Fbst. (4. ind.). S. 195. — 77 703; vergl. (b) n . NH_2 . OH . Fbst. (4. db.), S. 217 und 90 770 (M.), S. 221; vergl. (act. b) n . NH_2 . OH . Fbst. (2. ind.; 2. db.; 3. ind.; 3. db.).

II. Klasse: Primäre Disazofarbstoffe. (I. 16, 49.)

I. Unterklasse: b. primäre Disazofarbstoffe (der Benzolreihe). (I. 49, 50.)

I. Ordnung: b. primäre Disazofarbstoffe I. Ordnung (der Benzolreihe). (I. 51.)

I. Familie: b. OH. pr. Disazofarbstoffe I. Ordnung (der Benzolreihe). (I. 51, 53.)

Die erste Familie der b. OH. pr. Disazofbst. zerfällt, wie früher eingehend auseinander gesetzt worden ist, in 5 Gattungen (I. 53 und 54), die durch die eintretenden Diazoverbindungen charakterisirt werden. Für alle fünf kommen gleichmässig nur die wenigen nachstehenden Patente in Betracht, von denen Pat. 18 862 der (A.) das bei weitem wichtigste ist, da nach dem dort angegebenen Verfahren die technisch verwertheten Farbstoffe: Resorcinbraun und Echtbraun hergestellt werden. Als primärer b. OH. Component liegt ihnen das Resorcin zu Grunde; Phenol und Orcin sind von weit geringerer Bedeutung.

I. Gattung: (I. 53.)

Pat. 18 862, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. v. gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen mit den vom Resorcin ableitbaren (Mono-) Azoverbindungen. Vom 9. Aug. 1881. (Erloschen im Dec. 1885.)

Patentanspruch: V. z. D. gelber, brauner und rothbrauner, in Wasser löslicher Azofarbstoffe, welche in einem Phenolrest zwei gleichartige oder verschiedenartige Azogruppen (?) enthalten, durch Combination von Diazoverbindungen mit den gewöhnlichen aus Resorcin, Orcin oder anderen Homologen erhältlichen (Mono-) Azoverbindungen. (1., 2., 3., 4. und 5. Gattung.)

Das Verfahren beruht darauf, dass das Resorcin und das Orcin, wenn sie bereits einen Azorest aufgenommen haben, noch zum zweiten Male mit einer ganz beliebigen (?) Diazoverbindung gepaart werden können. Der Monoazofarbstoff wird am besten in essigsaurer Lösung dargestellt, isolirt, mit Hülfe von Natronlauge gelöst und nun in alkalischer Lösung mit einem zweiten Diazomolecül gekuppelt. Dabei entstehen in überwiegender Menge jene Combinationen, in denen beide Azogruppen zu den beiden Hydroxylgruppen in Parastellung stehen; die Farbstoffe haben also die folgende Constitution:

```
            OH
X.n=n—/\
      |  |
      |  |— OH
       \/
        .
        n=n.X
```

Zur Verwendung gelangen die Diazoverbindungen von

Anilin
Sulfanilsäure
Xylidinsulfosäure
Nitranilin
Amidobutylphenolmethyläther
Naphtylaminsulfosäure
Amidoazobenzol.

Als Componenten:
Resorcin und
Orcin.

Das im Handel befindliche Resorcinbraun: (A.) ist die Combination von 1 Molecül Resorcin mit 1 Molecül Diazosulfanilsäure und 1 Molecül Diazo-m-xylol. Es wurde von Wallach erfunden und ist ein braunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, während sie durch Natronlauge nicht verändert wird. Der Farbstoff löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe, beim Verdünnen entsteht eine braune Fällung; er färbt Wolle in saurem Bade braun. Seine Lichtechtheit lässt zu wünschen übrig; durch schweflige Säure wird er viel röther. Friedl. I. 453; Sch.-Jul. III. 163; Schultz, Chem. II. 2, 78; Lehne Nr. 108; Handb. 736; Nietzki S. 63; Lefèvre 195.

Pat. 87 257; vergl. (auxo. b) b . OH . pr. Fbst. S. 52. — 87 584; vergl. (auxo. b) n . OH . pr. Fbst. S. 166. —

II. Gattung: (I. 53). — Pat. 18 862; vergl. diese Familie I. Gatt. — 88 595, (B.): Zwk. zur Darst. von „Polyazofarbst." der Benzidinreihe. —

III. Gattung: (I. 53). — Pat. 18 862, s. S. 226:

Echtbraun: [n.1.4.N'aminslfs.-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ [azo-n.1.4. N'aminslfs.], ebenfalls von Wallach erfunden, wird von (By.) in den Handel gebracht. Es ist ein dunkelbraunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus der Lösung einen braunen Niederschlag, Natronlauge erzeugt eine kirschrothe Lösung. Es löst sich in concentr. Schwefelsäure korinthroth, beim Verdünnen entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag; Wolle wird im sauren Bade braun gefärbt. Es findet ausserdem Verwendung für Seide, Jute und Leder, ist aber nicht licht- und

15*

schwefelecht. Sch.-Jul. III. 164; Lehne Nr. 110; Handb. 735; Lefèvre 207.

IV. Gattung: (I. 54). — Pat. 18 862; vergl. diese Fam. I. Gatt. S. 226.

V. Gattung: (I. 54). — Pat. 18 862; siehe oben. — 88 595; siehe II. Gattung. —

II. Familie: b. NH_2. pr. **Disazoamidofarbstoffe I. Ordn. der Benzolreihe** (I. 51, 54).

Dieser Familie gehören das in Deutschland nicht patentirte Terracotta F: (G.), das Natriumsalz der von Walter 1890 erfundenen Combination: [b. Primulin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-b. Metanilsäure] (vergl. versagte Pat. G. 5870, S. 234), und die beiden Handelsmarken Lederbraun und Baumwollorange R an. Während die beiden ersten Producte m-Phenylendiamin als b. NH_2. pr. Componenten enthalten, steht in letzterem die 1.3. Diamidobenzol. 4.5. disulfosäure.

I. Gattung: (I. 54). — Pat. 22 714, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. brauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdinen und Diazoverbindungen. Vom 8. November 1882; März 1886 erloschen.

Patentanspruch: Darstellung von in Wasser löslichen Farbstoffen vom Typus des [b. Anilin-azo], b. pr. m-Phenylendiamin (NH_2) [azo-b. Anilins], welche erhalten werden können: a) durch Behandeln der aus Chrysoïdinen und den Diazoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols, Cumols, Azobenzols, Naphtalins, Anisols und Phenetols erhaltenen spritlöslichen Substanzen mit Schwefelsäure;

b) durch Einwirkung der oben genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdinsulfo- und -carbonsäuren;

c) durch Einwirkung von Sulfo- oder Carboxylderivaten der genannten Diazoverbindungen auf Chrysoïdine, Chrysoïdinsulfo- oder -carbonsäuren.

Unter dem Namen „Chrysoïdine“ sind alle jene Verbindungen verstanden, die durch Einwirkung von 1 Molecül einer Diazoverbindung auf ein aromatisches Diamin entstehen. Diese Combinationen werden vortheilhaft in schwach salzsaurer Lösung vorgenommen, da anderenfalls in Nebenreaktionen gerne von vorne herein prim. Disazofarbstoffe entstehen.

Nach dem Verfahren dieses Patentes wurde hergestellt das nur noch ganz vereinzelt gebrauchte Säurebraun G: (A.): [b. Anilin-azo] b. pr. m-Phe-

nylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b.p-Sulfanilsäure]. — 10 kg Sulfanilsäure werden in 300 l Wasser vertheilt und mit etwa 3,6 kg Natriumnitrit und 6 kg Salzsäure versetzt, bis eben dauernde Nitritreaktion auftritt. In diese Lösung lässt man eine Lösung von 6 kg m-Phenylendiamin in 300 l Wasser einlaufen und so lange rühren, bis keine freie Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Dann fügt man 7 kg Natronlauge 40° B. hinzu und mischt nun das so entstandene Natriumsalz der Chrysoïdinsulfosäure unter sehr guter Kühlung mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid, welche bereitet ist aus 6,5 kg Anilin, 12 kg Salzsäure und 3,6 kg Nitrit. Dann fügt man langsam nochmals 7 kg Natronlauge 40° B. hinzu. Nach 12stündigem Rühren filtrirt man und salzt den Farbstoff aus. Er stellt ein braunes Pulver dar, welches in heissem Wasser mit brauner Farbe löslich ist. Salzsäure und Natronlauge verändern die wässrige Lösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst das Säurebraun rothbraun auf, beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine gelbbraune Lösung. Es findet in der Woll- und Seidenfärberei beschränkte Anwendung, da es sehr lichtempfindlich und auch nicht echt gegen Schwefeln ist. Als spritlöslicher Farbstoff findet das S. in der Lackfabrikation Verwerthung. Sch.-Jul. II. 136; Chem. Industr. 6, 207; Lehne Nr. 107; Schultz, Chem. II. 2, 236; Lefèvre 149; Friedl. I. 454.

Säurebraun R: (A.) ist die Verbindung: [b. Anilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-n. 1. 4. N'aminslfs.]. Sie wird auf ähnliche Weise wie das Säurebraun G gewonnen und ist ein braunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver, dessen wässrige Lösung durch Natronlauge nicht verändert wird, während Salzsäure einen braunen Niederschlag erzeugt. Concentrirte H_2SO_4 giebt schmutzig olivenfarbene Lösung; sie wird beim Verdünnen röthlich, dann entsteht eine braune Fällung. S. färbt Wolle im sauren Bade braun. Sch.-Jul. II. 91; Chem. Industr. 6, 207; Schultz, Chem. I. 2, 237; Lefèvre 207; Friedl. I. 454.

Pat. 46 804, (By.): [act. b. m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b. A.]. Vergl. die entsprechende II. Ordn., S. 257. — 47 066, (By.): Verf. zur Darstellung brauner, direct färbender Farbstoffe aus Bismarckbraun. (Unter „Bismarckbraun" ist verstanden: [act. b. m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$); Zusatz zu 46 804 (S. 257).

Pat. 57 429, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. eines braunen Disazofarbstoffes aus p-Amidoacetanilid und m-Phenylendiamin. Vom 30. Nov. 1890 ab; ausgelegt den 5. Jan. 1891; ertheilt den 20. Mai 1891.

Patentanspruch: V. z. D. eines braunen, basischen Farbstoffes, darin bestehend, dass man die aus 2 Mol. p-Diazoacetanilidchlorid und 1 Mol.

m-Phenylendiamin dargestellte Combination mit concentrirter Salzsäure erhitzt.

Lederbraun: (O.) ist das salzsaure Salz der Combination: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-act. b. p-Phenylendiamin]. Es entsteht, wenn man die aus 18,6 kg salzsaurem Amidoacetanilid in 500 l Wasser und 10 kg Salzsäure $22^1/_2{}^0$ B. mittelst ca. 7 kg Nitrit hergestellte Diazolösung in eine mit 11 kg Soda versetzte Lösung von 10,6 kg m-Phenylendiaminsulfat in 500 l Wasser einlaufen lässt. Nach 24stündigem Rühren presst man ab, verreibt den noch feuchten Presskuchen mit 100 kg Salzsäure 20^0 B. und erhitzt das Gemenge $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Dann verdünnt man die entstandene Lösung mit 300 l Wasser und fällt den Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. L. ist ein schwarzes, in Wasser leicht lösliches, glänzendes Pulver. Aus seiner braunen, wässrigen Lösung fällt Natronlauge braune Flocken. Es löst sich in Schwefelsäure mit röthlichbrauner Farbe. Der Farbstoff eignet sich vorzüglich zum Braunfärben von Jute und Leder, besonders von loh- und schmackgarem. Man nüancirt die Färbungen mit Chrysoïdin und Bismarckbraun. — Vergl. Amer. Pat. 462 414; Engl. Pat. 11 218/1891; Friedl. III. 738.

Vielleicht hierher zu rechnen ist das folgende Oehler'sche Patent, in welchem die immerhin noch zweifelhafte Voraussetzung gemacht wird, dass sich ein Molecül einer Tetrazoverbindung mit einem Molecül eines primären Amins zu einem primären Disazofarbstoff vereinige. Diese Angaben bedürfen durchaus der wissenschaftlichen Bestätigung. —

Pat. 65 863, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. eines braunen Azofarbstoffes aus 1 Mol. Toluylendiaminslfs. und 1 Mol. m-Phenylendiamin. Vom 29. Dec. 1891 ab; ausgelegt den 21. Juli 1892; ertheilt den 28. Okt. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. eines braunen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man zunächst in Gegenwart von Mineralsäuren aus 1 Mol. der diazotirten Toluylendiaminslfs. $(CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6)$ und 1 Mol. m-Phenylendiamin ein Zwischenproduct darstellt und dieses alsdann durch tagelanges Stehen mit oder ohne Zusatz von essigsaurem Natrium und schliessliches Behandeln mit Soda oder Alkalien in den Farbstoff überführt.

Kuppelt man nach den Angaben des Pat. 51 662 ein Molecül 1 . Methyl . 2 . 6 . diamidobenzol . 4 . sulfosäure mit zwei Molecülen m-Phenylendiamin, so erhält man die als Farbstoff unbrauchbare „Bismarckbraunsulfosäure“, welche dahingegen als Zwischenproduct für

die Darstellung von Toluylenbraun (vergl. Pat. 58 657, S. 248) von grosser technischer Bedeutung ist. Nimmt man zur Combination nicht zwei, sondern nur ein Molecül m-Phenylendiamin, so entsteht das

Tolylenbraun G: (O.), dem man die immerhin wohl noch etwas zweifelhafte Formel: $(SO_3Na)(CH_3)C_6H_2 \begin{matrix} -n=n- \\ -n=n- \end{matrix} C_6H_2(NH_2)_2$ zuertheilt hat. (Sch.-Jul. III. 241.) Darstellung: 10,1 kg 1. Methyl. 2. 6. diamido. 4. slfs. werden in 25 l 8%iger Natronlauge gelöst und mit 7 kg Nitrit in 200 l Wasser und der nöthigen Menge Eis versetzt. Diese Mischung lässt man langsam in ein Gemenge von 43 l Salzsäure 22½° B., 200 l Wasser und Eis einlaufen. Nach beendeter Diazotirung giesst man die Tetrazoflüssigkeit in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin in 300 l Wasser. Nach etwa 4 Stunden ist die Bildung des Zwischenkörpers: b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-1. Methyl. 2. 6. diamidobenzol. 4. slfs. n=n] beendet. Dann erhöht man die Temperatur langsam auf 20° C. und lässt 2 Tage lang rühren, erwärmt zum Schluss auf 70° C., filtrirt ab und reinigt den Farbstoff durch Umlösen und Wiederausfällen. Er unterscheidet sich in seinen Reaktionen scharf von der Bismarckbraunsulfosäure. — T. ist ein schwarzbraunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt eine braune Fällung, Zusatz von Natronlauge verändert die Farbe nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich schmutzig violettroth, beim Verdünnen entsteht ein brauner Niederschlag. T. färbt ungebeizte Baumwolle ziegelbraun, und zwar wird das Farbbad ziemlich erschöpft, da ein „Nachzug" nur ganz magere Färbung ergiebt. Die Färbungen zeigen eine ganz bedeutende Seifen- und Wasserechtheit. — Friedl. III. 741; Handb. 631.

II. Gattung: (I. 54). — Pat. 22 714; vergl. I. Gattung. S. 228. — 65 230, (A.): Combination der Diazoverbindung der Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure mit Chrysoïdin und Bismarckbraun. —

Pat. 65 515, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. brauner basischer Disazofarbstoffe aus m-Phenylendiamin. Zusatz z. Pat. 57 429, S. 229. Vom 1. März 1892 ab; ausgelegt den 7. Juli 1892; ertheilt den 12. Okt. 1892; erloschen April 1894.

Patentanspruch: V. z. D. brauner basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der Combination aus 2 Mol. p-Diazoacetanilid und 1 Mol. m-Phenylendiamin hier die Producte aus je 1 Mol. p-Diazoacetanilid und diazotirtem Anilin,

o- und p-Toluidin, Xylidin mit 1 Mol. m-Phenylendiamin mit concentrirter Salzsäure erhitzt.

Während im Lederbraun: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo- act. b. p-Phenylendiamin] zwei freie Amidogruppen vorhanden sind, enthalten die Farbstoffe des Pat. 65 515 nur eine. Sie besitzen die allgemeine Formel: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b. A], worin A die im Patentanspruch genannten einfachen aromatischen Amine bedeutet. Zur Darstellung gewinnt man zunächst den Körper [inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo], b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$; auf ihn lässt man dann in alkalischer Lösung 1 Aequivalent Diazoverbindung (b. A. n = n) einwirken und spaltet schliesslich aus dem erhaltenen monoacetylirten (b) primären Disazofarbstoff durch Erwärmen mit Salzsäure die Acetylgruppe ab. Auch diese Verbindungen sollen sich zum Färben von Leder und Jute eignen. Sie stehen indessen im Farbwerth hinter jener Handelsmarke beträchtlich zurück, was auf den Mangel der dort noch vorhandenen auxochromen NH_2gruppe zurückzuführen ist.

Pat. 75 293, (By.); vergl. S. 241: Darstellung von braunen bis schwarzbraunen Farbstoffen. Zur Erläuterung des Verf. diene folgendes Beispiel: [auxo. b. p-Amidosalicyls (OH) -azo] b. pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$ [azo-b. p-Toluidin]. Die aus 19 kg p-Amidosalicylsäurechlorhydrat durch genaue Titration mit Nitrit (ca. 7 kg) erhaltene Diazoverbindung lässt man zu einer wässrigen Auflösung von 10,6 kg m-Phenylendiamin hinzufliessen. Die Bildung des [auxo. b. p-Amidosalicylsäure (OH)-azo] b. pr. m-Phenylendiamins $(NH_2)_2$ beginnt sofort und wird unter Umständen durch Zusatz von essigsaurem Natron und Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abpressen löst man den Farbstoff wieder in Wasser unter Zusatz von 25 kg calc. Soda auf und lässt in diese Lösung soviel einer p-Diazotoluollösung einlaufen, als dem zuerst verbrauchten Nitrit entspricht. Die orangegelbe Färbung schlägt sofort in eine braungelbe um. Man kocht langsam auf, salzt aus, presst und trocknet. Die Combination färbt Wolle in braunrothen Tönen an.

Pat. 76 118, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. von primären Disazofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure. Zusatz zum Pat. 73 369 (S. 118) vom 9. Juli 1893; 10. October 1893; 23. Juni 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure, darin bestehend, dass man ein Molecül dieser Säure, anstatt dasselbe nach Maassgabe des Hauptpatentes mit einem Molecül einer Diazoverbindung zu vereinigen, hier mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Diazoverbindungen combinirt;

2. die Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, welche darin bestehen, dass ein Molecül m-Phenylendiamindisulfosäure einerseits mit einem Molecül der Diazoverbindung eines Amins, wie Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, oder einer Amidosulfosäure, wie Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure-$\beta_1 \alpha_4$, β-Naphtylaminsulfosäure-$\beta_1 \alpha_3$, und andererseits mit einem Molecül der Diazoverbindung des Primulins combinirt wird.

Während die Combination von Diazoverbindungen mit der m-Phenylendiamindisulfosäure des Pat. 73 369 der (B.), S. 118, zu primären Monoazofarbstoffen ziemlich glatt in alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung erfolgt, tritt ein zweites Molecül Diazoverbindung weit schwieriger ein; sie vollzieht sich am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung, bedarf aber zu ihrer Vollendung längerer Zeit. — Am werthvollsten sind die folgenden orangegelben bis braunen substantiven b. NH_2. pr. Disazoamidofarbstoffen:

[b. Anilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamindislfs. (NH_2). [azo-b. Primulin],
[b. o-Toluidin-azo] b. pr. m-Phenylendiamindislfs. (NH_2). [azo-b. Primulin],
[b. Sulfanils.-azo] b. pr. m-Phenylendiamindislfs. (NH_2). [azo-b. Primulin],
[n. 2. 6. Naphtylaminslfs.-azo] b. pr. m-Phenylendiamindislfs. (NH_2). [azo-b. Primulin].

Bei Anwendung von Sulfosäuren der im Patentanspruch genannten Amine ist es vortheilhaft, zuerst diese und dann Primulin mit der m-Phenylendiamindisulfosäure zu kuppeln, während man am besten umgekehrt verfährt, wenn man die nicht sulfurirte, diazotirte Base einführen will.

Beispiele: 1. m-Phenylendiamindisulfosäure combinirt mit Anilin und Primulin.

12,95 kg salzsaures Anilin werden in bekannter Weise mit 6,95 kg Natriumnitrit und 15 kg Salzsäure (30 %) diazotirt. Die etwa 500 l betragende Diazolösung wird einer eiskalten Lösung von 26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure und 8,5 kg krystallisirtem Natriumacetat in 500 l Wasser zugesetzt.

Nach 5 bis 8tägigem Rühren ist die Umsetzung beendigt; man giebt nun das diazotirte Primulin, hergestellt aus 56 kg Primulin (bez. einer 6,95 kg Natriumnitrit entsprechenden Menge), 6,95 kg Natriumnitrit, 500 l Wasser, 49 kg Salzsäure (30 %) hinzu. Die Farbstoffbildung erfordert wieder einige Tage. Schliesslich wird erhitzt, und der Farbstoff durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Das abfiltrirte Product wird mit der zur Bildung des löslichen Natriumsalzes erforderlichen Menge Soda gemischt, getrocknet und gemahlen. Man erhält ein braunes, in Wasser

mit orangebrauner Farbe lösliches Pulver, das ungebeizte Baumwolle röthlich orange färbt.

Farbstoffe von ähnlicher Nüance entstehen, wenn in diesem Beispiel das Anilin durch die äquivalente Menge o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin oder β-Naphtylamin ersetzt wird.

2. m-Phenylendiamindisulfosäure combinirt mit Primulin und Sulfanilsäure: Baumwollorange R.

56 kg Primulin (bez. eine 6,95 kg Natriumnitrit entsprechende Menge) werden in 500 l Wasser in bekannter Weise mit 6,95 kg Natriumnitrit und 49 kg Salzsäure (30 %) diazotirt und dann in eine eiskalte Lösung von 26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure und 28 kg calcinirter Soda in 400 l Wasser gegossen. Nach 24stündigem Rühren wird die Lösung mit 30 kg krystallisirtem Natriumacetat und nun mit der Diazoverbindung aus 19,5 kg sulfanilsaurem Natrium, 6,95 kg Natriumnitrit, 200 l Wasser und 39 kg Salzsäure (30 %) versetzt. Man rührt 5 bis 8 Tage, erhitzt hierauf die Lösung, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Kochsalz. Das wie in Beispiel 1 weiter behandelte Product ist ein braunes Pulver, in Wasser mit orangerother Farbe löslich, und färbt ungebeizte Baumwolle lebhaft orange. Beim Ersatz der Sulfanilsäure durch die äquivalente Menge Metanilsäure, Naphthionsäure oder eine der oben genannten β-Naphtylaminsulfosäuren erhält man ähnlich färbende Producte.

Pat. 88595, (B.); Zwk. zur Darstellung von subst. (aa) Disazofarbstoffen. —

Pat. G. 5870, Kl. 22, Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel (Schweiz). V. z. D. von Disazofarbstoffen für Baumwolle mit Hülfe von Polychromin. Vom 30. Januar 1890; 5. Juni 1890; versagt März 1891.

Patentanspruch: V. z. D. von braunen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen durch Combination von Metatoluylendiamin mit zwei Diazoverbindungen, von denen die eine Polychromin ist, die andere eine der Diazoverbindungen aus folgenden Aminen oder Amidosulfosäuren: Anilin, Parasulfanilsäure, Naphthionsäure, Amidoazobenzolmonosulfosäure, sowie die Combination von m-Phenylendiamin mit diazotirtem Polychromin und β-Naphtylamin-β-monosulfosäure.

Weshalb die Patentirung dieser Anmeldung versagt wurde, ist nicht recht verständlich, sie dürfte heute sicherlich erfolgt sein, da sich die Anschauungen des Patentamtes, im Interesse der Industrie, wesentlich geändert haben.

Brun coton: (Cl. Co.), Terracotta F: (G.), ist das Natriumsalz der Combination: [n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] b. pr. m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-

b. Primulin]. Sie wird dargestellt, indem man die Diazoverbindung des Primulins (vergl. S. 148) auf den primären Monoazofarbstoff: [n. 1. 4. N'aminsulfos.-azo] b. pr. m-Ph'endiamin. $(NH_2)_2$ einwirken lässt. Man verwendet äquimoleculare Mengen und berechnet das Gewicht des anzuwendenden Primulins nach dem Gewicht des zu seiner Diazotirung verbrauchten Natriumnitrits. Die diesbezüglichen genauen Bestimmungen bilden das wesentliche Erforderniss nicht nur zur Erzielung einer gleichförmigen Nüance, sondern auch für ein gutes Ausbeuteergebniss. T. kommt als dunkelbraunes, in Wasser braun lösliches Pulver in den Handel. Salzsäure oder Natronlaugezusatz erzeugen braune Fällungen in der wässrigen Lösung. Schwefelsäure löst es rothviolett, Wasserzusatz ruft einen braunen Niederschlag hervor. Es wird zum Braunfärben ungebeizter Baumwolle und zur Herstellung von Mischfarben benutzt, scheint aber nur eine beschränkte Anwendung zu finden. Die Bäder werden nicht erschöpft und können direct auf's Neue verwendet werden. — Sch.-Jul. III. 161; Handb. 631; Hummel-Kn. 315; Friedl. II. 299; Lefèvre 552, 561; Amer. Pat. 440 288; Engl. Pat. 1688/90; Franz. Pat. 203 439.

III. Gattung: (I. 54). — Pat. 22 714; vergl. diese Fam. I. Gatt. S. 228. — 75 293, (By.); vergl. diese Fam. II. Gatt. S. 232. —

IV. Gattung: (I. 54). — Pat. 22 714; vergl. diese Fam. I. Gatt. S. 228.

V. Gattung: (I. 54). — Pat. 22 714; vergl. diese Fam. I. Gatt. S. 228. — 46 804; vergl. diese Fam. I. Gatt. S. 229. — 76 118; vergl. diese Fam. II. Gatt. S. 232. — 88 595, (B.); Zwk. zur Darstellung subst. (aa) Disazofarbst. — Versagte Patentanm. G. 5870; vergl. oben II. Gatt. —

III. Familie: b. NH_2. OH. pr. **Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe)** (I. 51. 54).

Während bei der Abfassung der „Systematik" noch keine patentirte Individuen dieser Fam. bekannt geworden waren, liegt jetzt in Pat. 88 595, (B.): Zwk. zur Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen, die hierher gehörende Combination: [b. o-Toluidin-azo] b. pr. m-Amidophenol. NH_2. OH [azo. n. 1. 4. Naphtylaminsulfos.] vor. Ausserdem sind von Bülow und Wolfs hergestellt: [b. Anilin-azo] b. pr. 3. 1. Oxydimethylanilin. OH. NH_2 [azo. b. Anilin], [b. Anilin-azo] b. pr. 3. 1. Oxydimethylanilin. OH. NH_2 [azo. b. o-Toluidin], [b. o-Toluidin-azo] b. pr. 3. 1. Oxydimethylanilin. OH. NH_2 [azo. b. Anilin] u. a. m. Ber. 31, 488.

II. Ord.: b.prim. Disazofarbstoffe, II. Ord. (der Benzolreihe) (I. 50, 55).

I. Familie: b.OH.pr.Disazofarbstoffe II. Ord. (der Benzolreihe) (I. 56).

I. Gattung (I. 56): — Pat. 18 862; vergl. (b) b.OH.pr.(b).Farbstoffe S. 226.

II. Gattung (I. 56): — Pat. 46 328, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — V. z. D. von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben. Vom 23. Juni 1888 ab; ausgelegt 17. Sept. 1888; ertheilt 26. Dec. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. brauner, Baumwolle direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure oder α-Diazonaphtalinsulfosäure auf den in Patent 44 797 beschriebenen Farbstoff: b.Salicylsäure OH [azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$.

Congobraun G: (A.); (Lev.), Brun Congo G: (R.F.) ist das Natronsalz der Combination: b.Salicylsäure OH [azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin $(OH)_2$ {azo-b.Sulfanilsäure}. Den Angaben des Patentes zufolge stellt man den Körper dar, indem man 47 kg des reinen Farbstoffes: b.Salicylsäure OH [azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin $(OH)_2$ unter Zusatz von 25 kg Natronlauge (40° B.) in 4000 l heissen Wassers löst und nach dem Erkalten 20 kg p-Diazobenzolsulfosäure, vertheilt in 600 l Wasser, einlaufen lässt. Da nun aber Sulfanilsäure (1.4.N'aminsulfosäure verhält sich ähnlich) schon durch ganz verdünnte Natronlauge in eine nichtkuppelnde inactive Form übergeht, und weiterhin der Zusammenschluss der Diazoverbindung mit dem genannten (aa) Disazofarbstoff nur langsam vor sich geht, so entzieht sich immer ein Theil der angewandten Diazosulfanilsäure der Reaktion, d. h. die Ausbeuten sind nach dem beschriebenen Verfahren keine besonders grossen, und der resultirende Farbstoff ist nicht besonders rein. Man thut deshalb gut, in sodaalkalischer Lösung zu arbeiten, wobei die erwähnte Umlagerung der Diazosulfanilsäure nicht stattfindet, und lässt nun, zur Beschleunigung der Reaktion, ganz langsam und unter sehr gutem Rühren die zur Sättigung der Hydroxylgruppen nöthige Menge stark verdünnter Natronlauge einlaufen. Es ist das übrigens nicht einmal nothwendig, da sich der Zusammenschluss auch ohnehin vollzieht, nur muss man für gute Kühlung sorgen, damit durch die nothwendig werdende längere Einwirkungsdauer keine Zersetzung der angewandten Diazoverbindung eintritt. — C. wird zum Färben von Baumwolle und Leinen gebraucht. Man

geht bei etwa 60° C. ein und färbt unter Zusatz von 3 % Kernseife und etwas Kochsalz in 3/4 Stunden aus kochend heissem Bade aus. Die Färbungen sind lichtechter, als die der meisten Congofarbstoffe. Congobraun G ist ein braunes, in Wasser braunroth, in Alkohol braun lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen braunen Niederschlag, Natronlauge erzeugt Rothfärbung. In Schwefelsäure löst es sich rothviolett, Wasserzusatz erzeugt dunkelrothbraune Fällung. — Sch.-Jul. III. 269; Lehne Nr. 179; Handb. 630; Friedl. II. 371; Hummel-Kn. 315; Lefèvre 170 bis 171; Amer. Pat. 399 581; Engl. Pat. 10 653/1888; Franz. Pat. 192 331.

Congobraun R: (A.), (Lev.): ist das Natriumsalz der Combination: b. Salicylsäure OH [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ { azo- n. 1. 5. (oder 1. 4) N'aminslfs. }. Bezüglich der Darstellung ist dasselbe zu sagen wie bei Congobraun G, nur dass an Stelle der dort verwandten Sulfanilsäure hier die 1. 5. (1. 4?) N'aminsulfosäure zur Anwendung kommt. C. dient zum Färben von Baumwolle und Leinen; die Färbungen sind bemerkenswerth echt. Es ist ein dunkelbraunrothes Pulver, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen braunen Niederschlag aus, während Natronlauge nur eine rothe Färbung erzeugt. In Schwefelsäure löst es sich violett, Wasserzusatz erzeugt eine braune Fällung. — Sch.-Jul. II. 216; III. 270; Lehne Nr. 178; Handbuch 630; Hummel-Kn. 315; Friedl. II. 371; Lefèvre 207, 289; Engl. Pat. 10 653/1888; Franz. Pat. 192 331.

Pat. 46 501, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben. Vom 25. Juli 1888 ab; ausgelegt 17. Sept. 1888; ertheilt 16. Jan. 1889.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 46 328 zur Darstellung brauner Farbstoffe, darin bestehend, dass man die aus Benzidin und Salicylsäure hergestellte Zwischenverbindung combinirt mit den Azofarbstoffen aus [Sulfanilsäure, m-Sulfanilsäure], [Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure], [Naphthionsäure, α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent, β-Naphtylamin-α-sulfosäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure] einerseits und Resorcin andererseits.

Das Verfahren des Pat. 46 501 schützt den zweiten theoretisch möglichen Weg zur Gewinnung von Congobraun R und G und ist technisch gleich gut durchführbar, wie das Verfahren des Hauptpatentes 46 328.

Während dort der Bildungsweise gemäss das Formelbild für Congobraun G folgendermaassen aussehen musste:

b. Salicylsäure OH [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ {azo-b. Sulfanilsäure], ist es obigem Verfahren entsprechend zu schreiben:
[b. Sulfanils.-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b. Salicyls. OH}.

Man löst 36 kg des Farbsalzes von [b. Sulfanilsäure-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ in 1000 l Wasser auf und versetzt diese Lösung mit dem aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure gewonnenen Zwischenproduct. Zu dessen Herstellung sind erforderlich: 18,4 kg Benzidin, 48 kg Salzsäure, 14 kg Nitrit und 800 l Wasser einerseits, und 14 kg Salicylsäure, 14 kg Natronlauge (40° B.), 30 kg Soda und 1200 l Wasser andererseits. Das Gemisch wird 24 Stunden lang gerührt, dann aufgekocht und ausgesalzen. Der Farbstoff stimmt in allen Eigenschaften vollkommen überein mit dem C o n g o - b r a u n G. —

Pat. 71377, Durand & Huguenin in Hüningen. Vergl. (zw) b. OH. pr. (zw) Farbst. S. 249. Darstellung der Combination: {b. Salilylsäure OH [azo-Durand'sche Ditolidinbase-azo]} b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ (azo-b. Anilin). Das nach dem Beispiel des Pat. 71 377 hergestellte Zwischenproduct aus 21,8 kg Durand'scher Ditolidinbase: b. Salicylsäure OH [azo-Durand'sche Ditolidinbase. n = n] trägt man ein in eine Lösung von 10 kg Dioxydiphenylmethan und 10 kg Aetznatron in 400 l Wasser. Nach vollendeter Bildung fügt man hinzu eine aus 4,6 kg Anilin, 15 kg Salzsäure und ca. 3,4 kg Nitrit dargestellte Diazobenzollösung. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich bald citronengelb. Man filtrirt ab und verwendet die Combination ihrer Schwerlöslichkeit wegen in Pastenform. Die Lösung in Schwefelsäure ist braunroth. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sich die Combination unter Entwicklung von Formaldehyd.

Pat. 79 082, (D. H.) (S. 251): {b. Sulfanilsäure. NH [n = n-Benzidin-azo]} b. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ [azo. b. Anilin, bez. Sulfanilsäure].

Pat. 80 816, (D. H.): {b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo]} b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$. [azo. b. Anilin]; vergl. (zw) b. OH. pr. (zw). Farbstoff S. 253. —

Pat. 89 911, Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. — V. z. D. brauner, substantiver Polyazofarbstoffe mittelst primärer Phenolazofarbstoffe und Amidonaphtolsulfosäuren. Ausgelegt 10. Nov. 1895; ertheilt 28. Nov. 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. brauner, direct ziehender Baumwollazofarbstoffe, charakterisirt durch das Schema:

Diamin (tetraz.) + { 1. Phenol + Diazoverbindung
2. Amidonaphtolsulfosäure,

darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. eines

Phenolmonoazofarbstoffes zu einem Zwischenproducte vereinigt und auf dieses dann weiter 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure einwirken lässt;

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. geschützten Verfahrens folgende Combinationen:

		Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	[Phenol + diaz. α-Naphtylamin], Amidonaphtoldisulfos. (Pat. 53023),	stumpfes Braun,
„ +	[Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,	orangebraun,
„ +	[Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtoldisulfos. (Pat. 53023),	orangebraun,
Tolidin +	[Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,	trübes Braun,
„ +	[Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtoldisulfos. (Pat. 53023),	trübes Graubraun,
Benzidin +	[Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,	orangebraun,
„ +	[Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtoldisulfos. (Pat. 53023),	orangebraun,
Tolidin +	[Phenol + diaz. Naphthionsäure], Amidonaphtolsulfosäure G,	braun.

Die von Griess bereits im Jahre 1866 erfundenen primären Disazofarbstoffe des Phenols haben eine technische Verwerthung nicht gefunden. Kuppelt man dagegen einen primären Monoazofarbstoff des Phenols mit Tetrazoverbindungen von p-Diaminen zu einem Zwischenkörper, den man dann mit einem Molecül einer Amidonaphtolsulfosäure zusammenlegt, so erhält man prim. Disazofarbstoffe II. Ordnung von guter Spül- und Seifenechtheit. Bemerkenswerth ist, dass man zur Darstellung der neuen Farbstoffe nicht den umgekehrten Weg einschlagen kann, indem man zuerst das Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und Amidonaphtolsulfosäure herstellt und dieses dann mit dem Phenolmonoazofarbstoff vereinigt. Die freie Diazogruppe der „Zwischenkörper" vermag in den Benzolkern primärer Monoazofarbstoffe des Phenols n i c h t einzugreifen.

III. Gattung (I. 56). — Patentanm. B. 17788: [n . 1 . 4 . N'aminsulfosäure-azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ {azo . n . 1 . N'amin [azo . n . Naphtylamindisulfosäure]} . —

IV. Gattung (I. 56). — Pat. 46328, (A.): [n . Naptylaminsulfos.-azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$. {[azo-Benzidin-azo] b . Salicylsäure . OH}; vergl. diese

Fam. II. Gatt. S. 236. — 46 501, (A.): [n. Naphtylaminsulfosäuren-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH}; vergl. diese Fam. II. Gatt. S. 237. —

Pat. 71 182, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. von Trisazofarbstoffen aus gemischten Congofarbstoffen, welche Amidophenolsulfos. als Component enthalten. — Vom 13. Juli 1892 ab; ausgelegt 23. Jan. 1893; ertheilt 30. Aug. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination der Farbstoffe

Tolidin < azo-Amidophenolsulfosäure III / azo-m-Phenylendiamin und

Tolidin < azo-Amidophenolsulfosäure III / azo-Resorcin

mit Diazonaphthionsäure.

Amidophenolsulfosäuren sind vor Einreichung obigen Patentes nicht zur Darstellung substantiver Farbstoffe verwerthet worden. Seitdem findet die mit III bezeichnete aus der 1. Amidobenzol. 3. 4. dislfs. durch Verschmelzen entstehende technische Verwerthung zur Darstellung des

Azocorinth: (O.). Es ist das von Rudolph & Voges 1892 hergestellte Natriumsalz der Combination: auxo. b. 1. 3. Amidophenol. 4. sulfos. $OH.NH_2$ [azo-Tolidin-azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ {azo-n. 1. 4. N'aminslfs.}. Die aus 10,6 kg Tolidin hergestellte Tetrazoverbindung wird in eine wässrige, auf 0^0 abgekühlte, sodaalkalische Lösung von 10,6 kg 1. 3. amidophenolslfs. Natron eingetragen. Nach dem Verschwinden der freien Tetrazoverbindung fügt man zum Zwischenproduct eine wässrige Lösung von 5,05 kg Resorcin hinzu. Nach beendeter Kuppelung lässt man schliesslich auf den (aa) Disazofbst.: auxo. b. 1. 3. Amidophenol. 4. slfs. $NH_2.OH$ [azo-Tolidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ noch 10,9 kg aufgeschlämmte Diazonaphthionsäure einwirken und 24 Stunden lang rühren. Dann erwärmt man auf 60^0 C. und vervollständigt die Abscheidung des Farbstoffes durch Kochsalzzusatz. — A. ist ein schwarzbraunes, in Wasser rothbraun lösliches Pulver. Salzsäurezusatz zur wässrigen Lösung erzeugt einen röthlichbraunen Niederschlag, Natronlauge macht sie bläulich roth. In Schwefelsäure löst es sich blauviolett, beim Verdünnen entsteht röthlichbraune Fällung. Ungebeizte Baumwolle wird im schwach alkalischen Seifenbade corinth gefärbt. — Sch.-Jul. III. 271; Handb. 629; Friedl. III. 693; Lefèvre 1534, 415, 479; Amer. Pat. 516 381; Engl. Pat. 13 402/1893.

Pat. 79 082, (D. H.): {n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure. NH_2 [azo-Tolidin-azo]} b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ [azo. n. 1. Naphtylamin, bez.

1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2]. — 86 009, (O.): {auxo. b . Amidophenol- bez. Amidokresolsulfosäure III (Pat. 74 111) NH_2 . OH [azo-Benzidin-azo]} b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ [azo . n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure]; S. 247. — 89 911; vergl. diese Fam. II. Gatt. S. 238.

I. Familie: b . NH_2 . pr . Disazofarbstoffe II. Ord. (der Benzolreihe) (I. 56).

I. Gattung: (I. 56). — Pat. 22 714, (A.); vergl. (b) b . NH_2 . pr. (b) Farbst. S. 228. — 46 804; zweifelhaft, vergl. II. Familie: b . NH_2 . pr . unsymm. Disazoamidofarbst. III. Ord., S. 257. — 47 066; s. vorhergehendes Pat. — Des Weiteren gehört vielleicht hierher Pat. 47 067, wenn man die dort genannten Verbindungen auffassen will als der folgenden Combination entsprechend: [act. b . m-Phenylendiamin-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$. {azo . n . 1 . N'amin [azo . n . Naphtylaminsulfosäure]}, d. h. das Bismarckbraun als Triamidoazobenzol. Unter dieser Voraussetzung sind auch die beiden vorhergehenden Patente hier angeführt. Ist dagegen Bismarckbraun die Combination: b . pr . m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo . b . pr . m-Phenylendiamin-azo] b . pr . m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$, und treten mit diesem Körper 2 Molecüle Diazoverbindung zusammen, so muss der neu entstehende zur III. unsymm. Ordnung gezählt werden.

Ebenso dürfte hierher zu rechnen sein Pat. 58 657 (S. 248), wenn man annimmt, dass neben einem zur symm. III. Ord. gehörenden Disazofarbstoff auch Combinationen folgender Art aus der Bismarckbraunsulfosäure entständen: b . pr . m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo . m-Toluylendiaminsulfosäure-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ {azo . b . A.}. —

Pat. 75 293, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — V. z. D. v. braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen. — Vom 29. Mai 1892 ab. Ausgelegt am 11. Jan. 1894; ertheilt 18. April 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. brauner bis braunschwarzer, gewöhnliche und gebeizte Wolle echt anfärbender Azofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf dasjenige Amidoazoproduct einwirken lässt, welches beim Kuppeln von diazotirter p-Amidosalicylsäure mit m-Phenylendiamin erhalten wird.

2. Die besonderen Ausführungsformen des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. [auxo. b . p-Amidosalicylsäure . OH-azo] b . pr . m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ mit den nachstehenden Diazo- bez. Tetrazoverbindungen combinirt:

a) mit 1 Mol. der Diazoverbindungen von m-Amidobenzolsulfosäure, p-Amidobenzolslfs., o-Toluidinslfs., o-Amidobenzoësäure, α_1-Naphtylamin-β_1-monoslfs., α_1-Naphtylamin-α_2-monoslfs., α_1-Naphtyl-

amin-α_3-monoslfs., α_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs., α_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs., β_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs., β_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs., β-Naphtylamindislfs. F bez. Primulin; (b) b . NH_2 . pr. (b, bez. n) Fbst.

b) mit 1 Mol. Amidoazobenzolslfs. bez. 1 Mol. der Amidoazoproducte aus:

diazot. m-Amidobenzolslfs. . . . . . .
„ p-Amidobenzolslfs. . . . . . .
„ α_1-Naphtylamin-β_1-monoslfs. . .
„ α_1-Naphtylamin-α_2-monoslfs. . .
„ α_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs. . .
„ β_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs. . .
„ β_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs. . .
„ α_1-Naphtylamin-β_2 α_4-dislfs. (E) .
„ β-Naphtylamindislfs. G . . . .

} + α-Naphtylamin: (b) n . NH_2 . pr . (sec.) Disazofbst.

diazot. Anilin . . . .
„ α-Naphtylamin . . . . .
„ α_1-Naphtylamin-α_2-monoslfs.
„ α_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs.

} + α_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs. (b) b . NH_2 . pr . (sec.) Fbst.

c) mit 1 Mol. der Zwischenproducte aus gleichen Molecülen Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-α_2-monoslfs., Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs., Tetrazodiphenylchlorid + α_1-Naphtol-α_3-monoslfs., (b) b . NH_2 . pr . (zw) Fbst. S. 244.

d) mit $^1/_2$ Mol. der Tetrazoverbindung aus Benzidindislfs. (??)

Durch das erloschene Pat. 22 714, S. 228, ist gezeigt worden, dass das m-Phenylendiamin zu den primären Componenten gehört, d. h. es ist im Stande, 2 Mol. Diazoverbindung an sich zu ketten. Die dort genannten Combinationen haben keine besondere technische Bedeutung erlangt, da sie sich durch nichts vor ähnlich färbenden Producten auszeichnen. Wendet man dagegen als kuppelungsfähigen Körper das Product aus der Diazoverbindung von Amidooxycarboxylverbindung und prim. Metadiaminen an, so gelangt man weiterhin zu prim. Disazofarbstoffen, welche nicht nur ungebeizte, sondern auch gebeizte Wolle in braunen bis braunschwarzen, licht- und walkechten Tönen anzufärben vermögen. Diese besondere Eigenschaft ist bedingt durch die Anwesenheit der in ortho-Stellung zu einander stehenden Hydroxyl- und Carboxylgruppen der angewandten diazotirten Amidooxycarbonsäure.

Pat. 88 595, (B.); Zwk. z. D. v. Benzidinabkömmlingen mittelst der Oxydationsmethode; vergl. (aa) Disazofarbstoffe. — Patentanmeldung G.

5870: Geigy & Co., S. 234, versagt; vergl. (b) b . NH_2 . pr . (b') Fbst. und Terracotta, S. 228. Friedl. II. 299. —

II. Gattung: (I. 56.) —

Pat. 49 139, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Neuerung in dem V. z. D. v. gelb- bis braunrothen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin. Zweiter Zusatz zu Nr. 44 954 (S. 257). Vom 6. Dec. 1888 ab. Ausgelegt den 16. Mai 1889; ertheilt 28. Aug. 1889.

Patentansprüche: Neuerung in dem V. z. D. v. gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen aus Chrysoïdin, darin bestehend, dass an Stelle der im Pat. 44 954, S. 257, und dessen Zusatzpatent 49 138, S. 259, angegebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren auf 2 Mol. der im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, hier:

1. Die Tetrazoverbindungen der oben genannten Diamine mit 1 Mol. eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, als: m-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonosulfos., β-Naphtylaminmonosulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtolmonosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure zu Zwischenproducten vereinigt und dieselben auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen „Chrysoïdine“ bekannten Farbstoffe einwirken lässt, wobei jedoch das vorliegende Verfahren, soweit es die der Pat. 39 096, 40 954, 41 095, 43 493 und 40 575 betrifft, nur unter Licenz dieser Patente ausgeführt werden soll.

2. Verfahren zur Ueberführung der in Anspruch 1 erwähnten spritlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche mit Hülfe einer der bekannten Sulfurirungsmethoden.

Pat. 49 950, (By.); vergl. Bemerkung zu Pat. 47 067, S. 241. —

Pat. 51 361, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. gelb- bis rothbraunen und violett färbenden, direct ziehenden Azofarbstoffen. Vom 28. Nov. 1888 ab; ausgelegt d. 17. Okt. 1889; ertheilt d. 12. Febr. 1890.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Pat. 44 954, 46 804 (S. 257), 47 066, 47 067, 49 138 (S. 259) und 49 950 geschützten V. z. D. v. gelb- bis braunrothen und violetten, direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort ausgeführten Tetrazoverbindungen von Benzidin,

Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, diejenigen des dem Benzidin und Tolidin homologen Diamidophenyltolyls einwirken lässt:

1. auf 2 Mol. eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe:

2. auf je 1 Mol. eines Amins und Phenols und deren Sulfosäuren, wie: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Diphenylamin, m-Anilinsulfosäure, o-Toluidin-m-monoslfs., m-Xylidinmonoslfs., m-Phenylendiaminslfs., m-Toluylendiaminslfs., Diphenylaminslfs., α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonoslfs. (Nevile-Winther), α-Naphtylamindislfs. (Dahl), β-Naphtylaminmslfs. (Schaeffer), β-Naphtylamindislfs. R, Phenol, Resorcin, Orcin, Salicylsäure, m-Cresolcarbonsäure, Resorcylsäure, α-Naphtolmonoslfs. (Piria), α-Naphtoldislfs. (Pat. 45 776), β-Naphtolmonoslfs. (Schaeffer), β-Naphtoldislfs. R, $\beta_1 \beta_1$-Dioxynaphtalin, zur Darstellung eines sogen. Zwischenproductes und dann auf 1 Mol. der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoïdin bekannten Farbstoffe.

Pat. 58 657, (O.); zweifelhaft; S. 248. — 75 293, (By.): [auxo. b. p-Amidosalicylsäure. OH-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ { [azo-Benzidin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure NH_2 }, S. 241. — 76 127, (G.): ? [b. A-azo } b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$. — 76 816, (B.): [b. Sulfanilsäure-, bez. Anilin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$. { [azo-p-Phenylendiamin-azo] b. Salicylsäure. OH }. —

Pat. 84 079, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. gemischten, substantiven Azofarbstoffen mit Hülfe von Chrysoïdinen und Farbstoffen der Bismarckbraungruppe. 29. Mai 1891 — 26. Oktober 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. gemischten, substantiven Farbstoffen aus Chrysoïdinen bez. Farbstoffen der Bismarckbraungruppe, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins durch Kuppeln mit 1 Mol. der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure gebildeten Zwischenproducte einwirken lässt auf 1 Mol. eines Chrysoïdins bez. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe, wobei unter Chrysoïdinen allgemein die aus 1 Mol. einer Diazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 2 Mol. m-Diamin, oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin + 1 Mol. einer anderen Componente entstehenden Producte, bez. deren Sulfosäuren, und unter Farbstoffen der Bismarckbraungruppe allgemein die durch Combiniren von Dis- oder Tetrazoverbindungen der m-Diamine mit m-Diaminen erhältlichen Producte bez. deren Sulfosäuren verstanden werden.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens die folgenden Combinationen aus gleichen Molecülen:

a) Tetrazodiphenyl + α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure + Chrysoïdin (aus diazotirtem α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin); (violettschwarz bis braunschwarz): (n) b . NH_2 . pr . (zw.) Fbst., S. 247;

b) Tetrazoditolyl + α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure + Chrysoidinsulfosäure (aus diazotirter p-Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin); (blauschwarz): (b) b . NH_2 . pr . (zw.) Fbst.;

c) Tetrazodiphenyl + α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure + Bismarckbraun (grauschwarz bis braunschwarz): (zw.) b . NH_2 . pr . (b) = (b) b . NH_2 . pr . (zw.) Fbst.

Chrysoïdine und Bismarckbraun sind als Componenten verwerthet worden in den Patenten: 44 954 (S. 257), 46 804 (S. 257), 49 139 (S. 243) u. 49 950 u. a. m. Während aber die Nüancen der mit ihrer Hülfe gewonnenen Farbstoffe von gelb über rothbraun bis violett schwanken, sind die des vorstehenden Patentes braun- bis blauschwarz. Der Grund ist in der Verwendung des noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenkörpers: [n = n-p-Diamin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . HH_2 . ON zu suchen. Er soll am glattesten entstehen, wenn man die ätzalkalische Lösung der Säure in die alkalisch gemachte Lösung der Tetrazoverbindung einlaufen lässt; man kann aber auch sauer combiniren und kommt dann zum stellungsisomeren „Zwischenkörper“.

Beispiel: 21,2 kg Tolidin werden mittelst 14 kg Nitrit und 64 kg Salzsäure (20⁰ B.) diazotirt. Zu der Tetrazolösung fügt man schnell eine abgekühlte Auflösung von 36,3 kg H-saurem Natron in 95 l Wasser. Auf Zusatz von Natriumacetat zur salzsauren Lösung beginnt sofort die Abscheidung des Zwischenproductes, dessen Bildung sich ohne das weit langsamer vollziehen würde. Ist keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar, so trägt man das Gemisch in eine wässrige Auflösung von 29,2 kg der aus diazotirter Sulfanilsäure und m-Phenylendiamin erhältlichen Chrysoïdinsulfosäure ein, lässt unter Umrühren mindestens 24 Stunden lang stehen, erwärmt langsam auf 40—50⁰ C., macht alkalisch, kocht auf und salzt unvollkommen aus, um ein reines Product zu erhalten. Diese Combination erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blauschwarze Töne.

Die Farbstoffe lassen sich, wenn das Zwischenproduct mit der 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure H in alkalischer Lösung hergestellt worden war, nach dem Fixiren auf der Faser weiter diazotiren und mit den gebräuchlichen Entwicklern (wie β-Naphtol u. s. w.) kuppeln, wobei noch intensivere und echtere Färbungen erhalten werden.

Die Combinationen von Bismarckbraun: b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b.pr.m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ mit dem obigen Zwischenproduct müssten entweder zu einer Verbindung V. Ordnung: (n.pr.1.8.Amidonaphtol.3.6.disulfosäure OH.NH_2 {azo-Tolidin-azo}) b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ ({azo-Tolidin-azo} n.pr.1.8.Amidonaphtol.3.6.disulfosäure.NH_2.OH) führen, oder was wahrscheinlicher ist zu: b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ ({azo-Tolidin-azo} n.pr.1.8.Amidonaphtol.3.6.disulfosäure.NH_2.OH}), d. h. einem b.pr.symm. Disazofarbstoff III. Ordnung: I. 58. II. Fam. III. Gattung.

Pat 93 276, (B.): [b.Sulfanilsäure-azo] b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ {[azo-Benzidin-azo] n.I-säure.NH_2.OH}. — Patentanmeldung: H 11 753, Dr. v. Heyden: Chrysoïdin- und Bismarckbrauncombinationen; Patentirung versagt. Friedl. III. 705.

III. Gattung: (I. 56.). — Pat. 22 714, (A.); vergl. (b) b.HN_2.pr.(b) Fbst. S. 228.

IV. Gattung: (I. 57.). — Pat. 49 139: [n.A-azo] b.pr.m-Phenylen- oder Toluylendiamin.(NH_2) {[azo-b. A-, A-A oder A-m-A-azo] Amin oder Phenol (!)}; vergl. diese Fam. II. Gattung S. 243. —

Pat. 71 160, Kl. 22, Dr. Ernst Erdmann und Dr. Hugo Erdmann in Halle a/S. V. z. D. v. substantiven Trisazofarbstoffen aus m-Phenylendiamin-p-slfs. Vom 6. Juli 1892 ab. — Ausgelegt den 22. Dez. 1892; ertheilt 30. Aug. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. gelbrothen, substantiven Trisazofarbstoffen aus gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche die m-Phenylendiamin-p-slfs. als Componente enthalten, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von primären Aminen oder Amidoslfs. auf dieselben (?) einwirken lässt.

Wird 2.4.Dinitro.1.chlorbenzol vom Sp. 50° C. mit einer Lösung von schwefligsaurem Alkali erwärmt, so geht es glatt in das Alkalisalz der 2.4.Dinitro.1.sulfosäure über, aus dem man dann durch Reduction mit Eisen und Essigsäure die 2.4.Diamidobenzol.1.sulfosäure erhält. (Vergl. Pat. 65 240: Hugo Erdmann.) Stellt man nun in bekannter Weise gemischte (aa) Disazofarbstoffe vom Typus R [azo-D-azo] b.pr.1.3.Diamidobenzol.4.sulfosäure.$(NH_2)_2$ dar, so kann man sie leicht in b.pr. Disazofarbstoffe II. Ordnung überführen, indem man auf sie ein Aequi-

valent irgend welcher einfacher, aromatischer Diazoverbindungen einwirken lässt.

Beispiel: 21 kg des Farbstoffes: b . pr . 1 . 3 . Diamidobenzol . 4 . slfs. $(NH_2)_2$ [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. werden in 700 l Wasser mit 7,5 kg Soda versetzt. In diese Lösung lässt man langsam die aus 2,8 kg Anilin, 2,2 kg Natriumnitrit und 9 kg conc. Salzsäure hergesellte Diazobenzollösung einlaufen und die Mischung 24 Stunden lang rühren. Dann wärmt man auf und scheidet den Farbstoff:

{ b . Anilin-azo } b . pr . 1 . 3 . Diamidobenzol . 4 . slfs. . $(NH_2)_2$ [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. durch Kochsalz aus. Es ist getrocknet und vermahlen ein braunrothes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver, welches ungebeizte Baumwolle gelbroth färbt.

Pat. 71 182, (O.): [n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ { [azo-Tolidin-azo] b . Amidophenolsulfosäure . III . NH_2 . OH }; diese Ordnung I. Fam. IV. Gatt. S. 240.

Pat. 83 043, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. neuer, brauner Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfosäure. 23. Oktober 1894 — 24. Aug. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. neuer, brauner Azofarbstoffe durch Combination von Diazonaphthionsäure mit den gemischten Tetrazofarbstoffen:

Toluylendiaminsulfosäure:
$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$ { -azo-β-Naphtylamin / -azo-m-Phenylendiamin oder / Toluylendiamin, d. h.

n . 2 . Naphtylamin . NH_2 [azo-Toluylendiaminsulfosäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$)-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$.

In Pat. 70 147 ist beschrieben worden die Combination:

n . 2 . N'amin NH_2 [azo-Toluylendiaminslfs.-azo] b . pr. m-Phen'diamin . NH_2.

Lässt man auf eine gelöste Menge, welche 9 kg salzs. 2 . Naphtylamin entspricht, die aus 13 kg naphthionsaurem Natron bereitete Diazonaphthionsäure 24 Stunden unter Rühren einwirken, so entsteht ein (n) b . NH_2 . pr . { (b) n } Disazofarbstoffe II. Ordnung, der ungebeizte Baumwolle gelbbraun färbt. Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, welches sich in Wasser als Natronsalz mit gelbbrauner, in conc. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe löst. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet Salzsäure die Farbstoffsäure in braunen Flocken aus.

Pat. 84 079; vergl. diese Fam. II. Gattung S. 244. —

Pat. 86 009, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. v. corinth- und bordeauxrothen Trisazofarbstoffen. Zusatz zu Pat. 71 182 (S. 240) vom 13. Juli 1892; 23. Okt. 1894; 14. März. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination der Farbstoffe:

b. pr. m-Phenylendiamin. (NH_2) [azo-Benzidin-azo] b. Amidophenol- oder Amidokresolsulfosäure. III. NH_2. OH,

b. pr. m-Dioxybenzol. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b. Amidophenol- oder -kresolslfs.. III. NH_2. OH und b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ oder m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Tolidin-azo] b. Amidokresolslfs.. III. NH_2. OH — mit Diazonaphthionsäure.

Die Amidokresolsulfosäure III ist diejenige Säure, welche nach dem Verfahren des Pat. 74 111 aus p-Toluidindisulfosäure entsteht. Die Farbstoffe liefern auf ungebeizte Baumwolle corinth- und bordeauxrothe Nüancen.

Farbstoffe der III. Fam.: b. NH_2. OH. pr. Disazoamidooxyfarbstoffe II. Ord.: I. 57 sind nicht dargestellt worden.

III. Ord.: b. prim. Disazofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe) (I. 50, 57).

I. Unterordnung: b. pr. *symm. Disazofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe)* (I. 50, 57).

I. Familie: b. OH. pr. symm. Disazofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe) (I. 57).

I. Gattung: (I. 58). — Pat. 18 862, (A.); {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ {azo-b. Anilin [azo-b. Anilin]}; vergl. (b) b. OH. pr. (b) Fbst. S. 226.

II. Gattung: (I. 58). — Pat. 46 501: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH}; vergl. (b) b. OH. pr. (zw.) Fbst. S. 237.

Pat. 58 657, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus einer Bismarckbraunslfs. des Pat. 51 662. — Vom 6. Juni 1889 ab. Ausgelegt den 14. April 1890; ertheilt den 29. Juli 1891.

Patentanspruch: V. z. D. v. braunen, Baumwolle ohne Beize im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, indem, entsprechend dem im Pat. 46 804 (S. 257) angegebenen Verfahren, diazotirte Sulfanilsäure bez. o-Toluidinslfs., Amidoazobenzolslfs., Naphthionsäure oder β-Naphtylaminslfs. combinirt wird mit der Bismarckbraunsulfos. aus der $(1:2:4:6 = CH_3:NH_2:SO_3H:NH_2)$ Toluylendiaminslfs. und Metaphenylendiamin.

Bismarckbraunsulfosäure entsteht, wenn man die Tetrazoverbindung von Toluylendiaminsulfosäure: $CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$ auf 2 Mol. m-Phenylendiamin einwirken lässt: b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo- 1. Methyl. 2. 6. diamidobenzol. 4. slfs.-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$. Da in ihr zwei primäre Componenten enthalten sind, so vermag das Molecül der Bismarckbraunsulfosäure noch zwei Molecüle irgend welcher Diazoverbindungen in sich aufzunehmen. Das gelingt, wenn man in essigsaurer Lösung combinirt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt. So entsteht z. B. mit Diazosulfanilsr. die Verbindung: {b. Sulfanilsäure-azo} b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo- b. 1. Methyl. 2. 6. diamidobenzol. 4. slfs.-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ {azo- b. Sulfanilsäure} mit 2 Molecülen Diazonaphthionsäure das

T o l u y l e n b r a u n des Handels: (O.) und (By.). Es ist das von Rudolph 1889 erfundene Natriumsalz der Combination: {n. 1. 4. N'aminslfs.-azo} b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo- 1. Methyl. 2. 6. diamidobenzol. 4. slfs.-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ {azo- n. 1. 4. N'aminslfs.}. Die Kuppelung der Diazonaphthionsäure mit der „Bismarckbraunsulfosäure" geht in essigsaurer Lösung nur sehr langsam vor sich, man thut gut die Gesammtflüssigkeit durch Sodazusatz g e n a u zu neutralisiren und im Interesse der Reinheit des Farbstoffes lieber einige Stunden länger rühren zu lassen, als nur etwas zu wenig. T. ist ein schwarzbraunes Pulver, aus dessen wässriger, brauner Lösung durch Salzsäure ein brauner Niederschlag gefällt wird; Zusatz von Natronlauge ändert die Farbe nicht. In Schwefelsäure löst es sich schmutzig rothviolett. T. färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade braun; es ist einer der häufigst gebrauchten subst. Farbstoffe für diese Nüance, da es sich durch Schönheit, Ausgiebigkeit und relative Billigkeit auszeichnet. — Sch.-Jul. III. 276; Färberzeitg. 1890/91, 237; Handb. 631; Amer. Pat. 465 116; Engl. Pat. 11 000/1889; vergl. Pat. 51 662.

III. Gattung: (I. 58). — Pat. 71 377, Kl. 22, L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). V. z. D. v. Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan und den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin. Vom 14. März 1893; ausgelegt den 15. Juni 1893; ertheilt den 13. Sept. 1893.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Polyazofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Salicylsäure oder Naphthionsäure und 1 Mol. des Tetrazoderivates eines der im Pat. 66 737 (S. 250)

und Pat. 68 920 beschriebenen Condensationsproducte aus Formaldehyd und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin darstellt.

2. D. v. gelben, orangen und rothen, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Naphthionsäure, oder 1 Mol. Tetrazo-Dianisidin-Formaldehyd und 1 Mol. Naphthionsäure.

3. D. v. gelben, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazo-Tolidin-Formaldehyd und 1 Mol. Salicylsäure, und 1 Mol. Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure.

Nach Pat. 66 737 entstehen die Durand-Huguenin'schen Basen, indem man 21,2 kg Tolidin und 24,8 kg salzs. Tolidin mit 10 kg Alkohol zu einer dicken Paste anreibt und dann mit 7,5 kg $40^0/_0$iger Formaldehydlösung versetzt. Man lässt 12 Stunden stehen, erwärmt noch 12 Stunden auf dem Wasserbad, zieht die neue Base mit etwas mehr als der theoretischen Menge verdünnter Schwefelsäure aus und fällt sie aus der Lösung wieder durch kohlensaures Natron. Als wahrscheinliche, noch nicht sicher festgestellte Constitutionsformel wird angenommen: $NH_2 . CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . [CH_2] . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_3 . NH_2$. Sie soll bezeichnet werden als: Durand'sche Ditolidinbase.

Ganz ähnlich werden nach Pat. 68 920 hergestellt die Durand'schen Dibenzidinbase: $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . [\underline{CH_2}] . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$ und die Durand'sche Dianisidinbase: $NH_2 . (O . \overline{CH_3}) . C_6H_3 . C_6H_3 . (O . CH_3) . NH . [\underline{CH_2}] . NH . (CH_3 . O) . C_6H_3 . C_6H_3 . (O . CH_3) . NH_2$. Diese Basen sollen sich tetrazotiren und mit einem Molecül Amidobenzol- und Naphtylaminsulfosäuren oder Oxybenzoësäuren zu unlöslichen Zwischenkörpern: R [azo-Durand'sche Basen . n = n] zusammen legen lassen, welche also noch eine freie Diazogruppe enthalten. Lässt man zwei gleiche oder verschiedene derartige Zwischenkörpermolecüle auf ein Molecül des primären Dioxydiphenylmethans (vergl. Pat. 74 629, S. 252) einwirken, so entstehen Substanzen, welche die Azogruppe 4mal enthalten u. s. f.

Darstellung des Farbstoffes:

{b . Salicylsr. OH [azo- Durand'sche Ditolidinbase-azo]} b . pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ {[azo- Durand'sche Ditolidinbase-azo] b. Salicylsr. OH}. 21,8 kg Durand'sche Ditolidinbase: $NH_2 . (CH_3) . C_6H_3 . C_6H_3 . (CH_3) . NH . [\underline{CH_2}] . NH . (CH_3) . C_6H_3 . C_6H_3 . (CH_3) . NH_2$ werden in wässriger Lösung mit

Hülfe von 40 kg Salzsäure 21° B. und ca. 7 kg Natriumnitrit in ihre Tetrazoverbindung übergeführt. Dieselbe lässt man in eine stark gekühlte Lösung von 7,5 kg Salicylsäure und 69 kg Natronlauge 30 % in 300 l Wasser unter gutem Umrühren einlaufen. Nach 1—2 Stunden hat sich das Zwischenproduct als unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Man trägt es ein in eine Lösung von 5 kg Dioxydiphenylmethan und 5 kg Aetznatron in 200 l Wasser. Nach wenigen Stunden ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Man filtrirt den hellrothbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn bis zur neutralen Reaktion mit kaltem Wasser. Getrocknet ist er ein braunes, in heissem Wasser lösliches Pulver. In Schwefelsäure giebt er eine rothviolette Lösung. Beim Erwärmen mit Natronlauge findet unter theilweiser Zersetzung Entwicklung von Formaldehyd statt.

Pat. 79082, Kl. 22, L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen (Elsass). V. z. D. v. Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan. Vom 2. December 1892 ab; ausgelegt den 15. Mai 1893; ertheilt den 3. December 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Polyazofarbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. einer Sulfosäure eines aromatischen Amins darstellt.

2. D. v. gelben bis rothen, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure, oder 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Pat. 39096), oder 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Pat. 39096).

3. D. v. gelbrothen und bordeauxrothen, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Molecül Naphthionsäure (Pat. 39096), oder 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Pat. 39096) und 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenolmethyläther und 1 Mol. Naphthionsäure.

4. D. v. gelben und gelbrothen, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit:

a) 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure;

b) 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. Naphthionsäure (Pat. 39 096) und 1 Mol. Diazonaphthionchlorid oder α-Diazonaphtalinsulfosäure.

Schon in Pat. 74 629 ist darauf hingewiesen worden, dass die Farbstoffcombinationen, in denen sich das Dioxydiphenylmethan als Componente vorfindet, noch ein weiteres Molecül irgend welcher Diazoverbindung in sich aufnehmen können, also auch z. B. einen sog. „Zwischenkörper". Die Art der patentirten, neuen Combinationen ist ersichtlich aus obigen Patentansprüchen.

Zur Darstellung des Farbstoffes (Anspruch 3):

b. Sulfanilsr. NH [n = n. Benzidin-azo] b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs. NH_2} verfährt man z. B. folgendermaassen:

Das aus 18,4 kg Benzidin und 19,5 kg sulfanilsaurem Natron (vergl. Pat. 74 629) in essigsaurer Lösung hergestellte Zwischenproduct: b. Sulfanils. NH [n = n. Benzidin. n = n] trägt man ein in eine Lösung von 20 kg Dioxydiphenylmethan, 7 kg Aetznatron und 40 kg calc. Soda in 500 l Wasser. Nach kurzem Rühren setzt man weitere 40 kg Soda hinzu und lässt alsdann den aus 18,4 kg Benzidin, 60 kg Salzsäure 21° B., 14 kg Nitrit, 24,5 kg naphthionsaurem Natron und 40 kg Natriumacetat gebildeten Zwischenkörper n. 1. 4. N'aminslfs. NH_2 [azo-Benzidin. n = n] einlaufen. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden lang gerührt, dann langsam zum Sieden erhitzt, und das fertige Product vollends ausgesalzen. Der prim. Disazofarbstoff III. Ordn. ist ein dunkelbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver, welches ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade gelbroth färbt. Es löst sich in conc. Schwefelsäure grauviolett, beim Verdünnen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Salzsäurezusatz erzeugt in seiner wässrigen Lösung dunkelbraune Fällung, Natronlauge macht die Farbe etwas gelber.

Azoorange R ist das Natriumsalz der 1893 von Brack erfundenen Combination {n. 1. 4. N'aminslfs. NH_2 [azo-Tolidin-azo]} b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ {[azo-Tolidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs. NH_2}. Es ist ein ziegelrothes Pulver, aus dessen braungelber, wässriger Lösung Salzsäure einen dunkelgrauen Niederschlag ausfällt; Zusatz von verd. Natronlauge macht die Farbe der Lösung etwas röther. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine dunkelgraue Fällung. Es färbt ungebeizte

Baumwolle im alkalischen Bade orange. — Sch.-Jul. III. 280; Amer. Pat. 516 468; Engl. Pat. 8511/1893.

Pat. 80 816, L. Durand, Huguenin & Co., Chemische Fabrik in Hüningen (Elsass). V. z. D. v. Polyazofarbstoffen aus Dioxydiphenylmethan. Zusatz zum Pat. 79 082, S. 251, vom 2. Dec. 1892; 15. April 1893; 5. April 1895.

Patentansprüche: 1. D. v. Polyazofarbstoffen nach dem Verfahren des Pat. 79 082, S. 251, durch Einwirkung von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan auf 2 Mol. Diazoverbindungen, wovon wenigstens eine das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure darstellt.

2. D. v. gelben, substantiven Baumwollfarbstoffen nach dem Verfahren von Anspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 2 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. Salicylsäure.

3. Darst. eines gelben, substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Anspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxyphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Sulfanilsäure.

4. Darst. eines gelben, substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Anspruch 1 durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan mit 1 Mol. des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Diazobenzolchlorid.

Beispiel I: {b. Salicyls. OH [azo-Benzidin-azo]} b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure OH} kommt als Mekongelb G in den Handel. Darstellung: 18,4 kg Benzidin werden mit Hülfe von 60 kg Salzsäure 21° B. und 14 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt, die man alsdann in eine Lösung von 60 kg kohlensaurem Natron und 13,8 kg Salicylsäure unter gutem Umrühren einfliessen lässt. Das nach 2—3 Stunden gebildete „Zwischenproduct“ trägt man in eine Lösung von 10 kg Dioxydiphenylmethan und 3,5 kg caust. Soda in 500 l Wasser ein. Nach 12stündigem Rühren kocht man auf und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. Er bildet ein gelbbraunes Pulver, aus dessen gelbbrauner, wässriger Lösung Salz- und Essigsäure braune Niederschläge fällen. Natronlauge macht die Farbe rothbraun. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade gelb. In concentrirter H_2SO_4 löst er sich violett. — Sch.-Jul. III. 279; Amer. Pat. Brack 519 523; Engl. Pat. 8511/1893; Franz. Pat. 228 593.

Ersetzt man in Beispiel I die 18,4 kg Benzidin durch 21,2 kg Tolidin, so erhält man eine ebenfalls gelb färbende Verbindung, die sich in conc. Schwefelsäure blauviolett auflöst. Sie ist die Handelsmarke: Mekongelb R. — Sch.-Jul. III. 281.

Pat. 92 311, Kl. 22, Kalle & Co. in Bieberich a/Rh. V. z. D. von echten Wollfarbstoffen. Zus. z. Pat. 87 484 vom 9. Nov. 1894; 16. Mai 1895; 1. Mai 1897.

Patentanspruch: Der Ersatz der in dem Verfahren des Pat. 87 484 genannten, unsulfurirten Farbstoffe durch die Producte, welche man erhält durch Combination von 2 Molecülen des Zwischenproductes aus Mono-o-nitrotetrazodiphenyl und Salicylsäure oder Kresotinsäure mit 1 Molecül Resorcin.

Wird der symmetrische prim. Disazofarbstoff III. Ord.: {b. Salicylsäure. OH [azo-Mono-o-nitrobenzidin-azo] } b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ { [azo-Mono-o-nitrobenzidin-azo] b. Salicylsäure. OH }, erhalten durch Combination von 2 Mol. des Zwischenproductes: { b. Salicylsäure. OH [azo-Mono-o-nitrobenzidin. n = n] } mit 1 Mol. Resorcin in stark alkalischer Lösung, mit der 12fachen Menge rauchender Schwefelsäure (15 % SO_3) bei 40 bis 50° C. so lange behandelt, bis eine in Eiswasser gegossene Probe auf Zusatz von Natriumacetat in Lösung geht, so erhält man eine Farbstoffsulfosäure, welche gebeizte und ungebeizte Wolle im sauren Bade echt braun anfärbt. Sie löst sich in concentr. Schwefelsäure mit braunrother Farbe, beim Verdünnen entsteht ein braunrother Niederschlag.

Die entsprechende Kresotinverbindung verhält sich ganz ähnlich.

II. Familie: b. NH_2. pr. symm. Disazoamidofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe) (I. 58).

I. Gattung (I. 58). — Pat. 22 714 enthält zwar kein direct hierher gehörendes Beispiel, indessen lassen sich Repräsentanten dieser Gattung nach dem Verfahren des genannten Patentes herstellen; s. S. 224.

II. Gattung (I. 58). — (sec.). b. NH_2. (zw.) Farbstoffe sind nicht bekannt geworden.

III. Gattung (I. 58). — Pat. 84 079, (By.); vergl. (b) b. NH_2. pr. (zw.) Farbstoffe S. 244.

Von Vertretern weiterer Abtheilungen sind hergestellt (?) worden Combinationen der V. Ordnung,

Pat. 83 015, K. Oehler in Offenbach a/M. V. z. D. brauner Polyazofarbstoffe auf Bismarckbraunsulfosäuren. — 7. Oct. 1894; 27. Aug. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. brauner, Baumwolle direct färbender Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass 2 Molecüle der aus der Toluylendiaminsulfosäure

$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$$

nach dem Pat. 51 662 dargestellten Bismarckbraunsulfosäure nach einander mit 1 Molecül tetrazotirter Diamido-β-naphtalindisulfosäure und mit 2 Molecülen einer aromatischen Diazosulfosäure gekuppelt werden;

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung von diazotirter Sulfanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Amidoazobenzolsulfosäure als aromatische Diazosulfosäure des allgemeinen Anspruchs.

Als Bismarckbraunsulfosäure wird bezeichnet die Combination: b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ [azo-m-Toluylendiaminslfs.-azo] b. pr. m-Ph'endiam. NH_2. In ihr befinden sich zwei pr. Componenten, die also noch je ein Diazomolecül aufzunehmen im Stande sind; oder aber: 1 Mol. Tetrazoverbindung vermag 2 Bismarckbraunsulfosäuremolecüle zu kuppeln (?). Dadurch erhält man, unter Anwendung der Diamidonaphtalindisulfosäure, den folgenden Körper:

b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ [azo-m-Tol'endiamslfs.-azo] b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ {azo-Diamidonaphtalindislfs.-azo} b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ [azo-m-Tol'endiam-slfs.-azo] b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$.

Da er zwei pr. Componenten hat, in denen sich erst je eine Azogruppe befindet, so kann (??) man ihn überführen (nach Patentanspruch) in eine Verbindung, welche acht Azogruppen enthält, also der VII. Ordnung der b. pr. Disazofarbstoffe zuzurechnen ist. Ich füge die ungeheuerliche rationelle Bezeichnung an, aus der man trotz alledem genauestens unter Berücksichtigung der Klammerung die Bildungsweise herauslesen kann:

(n. Naphthionslfs.-azo) b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ [azo-m-Tol'endiam-slfs.-azo] b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ {azo-Diamidonaphtalindislfs.-azo} b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ [azo-m-Tol'endiam-slfs.-azo] b. pr. m-Ph'. $(NH_2)_2$ (azo-n. Naphthions.).

Der entsprechende (?) Farbstoff stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches sich in concentr. Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe löst, die beim Verdünnen mit Wasser in gelbbraun übergeht. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade kräftig kastanienbraun; die Färbungen zeichnen sich durch bedeutende Seifenechtheit aus. Die Constitution bedarf der Bestätigung.

II. Unterordnung: b.pr.*unsymm. Disazofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe)* (I. 50, 59).

I. Familie: b.OH.pr.unsymm. Disazooxyfarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe) (I. 59).

I. Gattung (I. 59) und *II. Gattung* (I. 60): Vertreter unbekannt.

III. Gattung (I. 60). — 88 595, (B.); Darstellung von complicirten, substantiven Azofarbstoffen der Benzidinreihe, die man auch hierher setzen kann: [n.1.4.Naphtylaminsulfosäure-azo] b.pr.Resorcin $(OH)_2$, bez. m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ ({azo-Benzidin-azo} b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ bez. m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$. [azo-n.1.4.Naphtylaminslfs.]). — Versagte Patentanmeldung: L. 5179; Friedl. II. 372: [b.Sulfanilsäure-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ [azo- b.Sulfanilsäure]}. Dieser Farbstoff dürfte selbst dann zur unsymmetrischen Unterordnung zu rechnen sein, wenn man ihn folgendermaassen auffasst: [b.Sulfanilsäure-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ {azo-Benzidin-azo} b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ [azo-b.Sulfanilsäure].

IV. und *V. Gattung* (I. 60): unbekannt.

VI. Gattung (I. 60): — Pat. 88 595; s. oben III. Gattung S. 256. — Versagte Patentanmeldung: L. 5179; Friedl. II. 372: [n.1.4.N'aminslfs.-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$ [azo-n.1.4.N'aminslfs.]}; auch herzustellen nach dem Oxydationsverfahren des Pat. 88 595 aus dem b.OH.pr.Farbst. [b.Anilin-azo] b.pr.Resorcin.$(OH)_2$. [azo-n.1.4.N'aminslfs.].

II. Familie: b.NH_2.pr.unsymm. Disazoamidofarbstoffe III. Ord. (der Benzolreihe) (I. 60).

Die Angabe in I. 60, dass Repräsentanten dieser Familie unbekannt seien, ist nicht haltbar, da sich in älteren und neueren Patenten Vertreter der III. und VI. Gattung haben auffinden lassen, auch sind die einfachen Combinationen des Bismarckbrauns, wie z. B. die technisch wichtigen Benzobraunmarken, hierher zu rechnen, wenn anders man sie nicht in die entsprechende Familie der symm. III. Ord. versetzen will.

III. Gattung (I. 60). — Pat. 44 954, (By.): [b.Anilin, bez. Sulfanilsäure-azo] b.pr.m-Phenylendiamin.$(NH_2)_2$ {[azo-Benzidin- oder p-Phenylen-

diamin- u. s. w. azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-b . Anilin- bez. Sulfanilsäure]}. Das Pat. lautet:

Pat. 44 954, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin. Vom 10. Nov. 1887 ab; ausgelegt 9. April 1888; ertheilt 29. Aug. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. von gelben und braunen, direct färbenden Azofarbstoffen, durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen sowohl von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, als auch von den in den Pat. 38 735 und 39 756 beschriebenen Diamidostilben und der Diamidostilbendisulfosäure, gemäss den dort angegebenen Methoden, auf die im Handel unter dem Namen Chrysoïdine bekannten Farbstoffe, wobei unter Chrysoïdine folgende Combinationen verstanden sind:

Anilin + m-Phenylendiamin,
Sulfanilsäure + m-Phenylendiamin,
α-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin,
β-Naphtylaminsulfosäure + m-Phenylendiamin.

Die Zusammenlegung der Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Chrysoïdine wird meist in essigsaurer Lösung vorgenommen. Wasserunlösliche Combinationen wie z. B. [b. Anilin-azo] b.pr.m-Ph'endiam. $(NN_2)_2$ {azo-Benzidin-azo} b.pr.m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ [azo-b. Anilin] werden nach scharfer Trocknung durch rauchende Schwefelsäure sulfurirt und so in wasserlösliche Producte umgewandelt. Sehr wahrscheinlich geht die Sulfurirung dann überwiegend im Benzolkern des Anilins vor sich, wennschon man annehmen muss, dass das Diphenyl des Benzidins ebenfalls angegriffen wird, da die durch Sulfurirung entstehenden Farbstoffsulfosäuren fast durchgängig farbschwächer sind als die entsprechenden Producte, deren Componenten bereits eine Sulfogruppe besitzen. Technische Verwerthung scheinen die Combinationen nicht gefunden zu haben, da ihre glatte Darstellung einige Schwierigkeiten bereitet, und sowohl die Färbeintensität als auch der Preis der neuen Producte gegenüber anderen Körpern mit ähnlichen Farbeeigenschaften, wie Toluylenbraun, Toluylenbraun G, Benzobraun B und Benzobraun G eine Concurrenz ausschliesst. — Franz. Pat. 187 379.

Pat. 46 804, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. von gelb-rothbraunen Baumwollfarbstoffen durch Combination von Bismarckbraun mit Diazo- bez. Tetrazoverbindungen. Vom 10. November 1887 ab; ausgelegt 9. April 1888; ertheilt 13. Febr. 1889.

Patentanspruch: V. z. D. von gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, durch Einwirkung der Diazoverbindungen von [m- und p-Amidobenzolsulfosäuren, o- und p-Toluidinsulfosäuren], [Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure], [Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure], [α- und β-Naphtylaminmonosulfosäuren, α- und β-Naphtylamindisulfosäuren] und [Tetrazoverbindungen von Benzidinmonosulfosäure, Benzidindisulfosäure, Benzidinsulfonmonosulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Tolidinmonosulfosäure, Tolidindisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure] auf Triamidoazobenzol, Triamidoazotoluol und Gemenge derselben — die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun bekannten Farbstoffe.

Höchst wahrscheinlich fallen unter dieses Patent die beiden im Handel befindlichen Farbstoffe: Benzobraun G und Benzobraun B, wennschon deren thatsächliche Zusammensetzung nicht vollkommen mit den Angaben des Patentanspruches in Einklang zu bringen ist.

Benzobraun G: (By.), ist höchst wahrscheinlich das Natriumsalz der Combination: [b. Sulfanilsäure-azo] b. pr. m-Ph'endiamin. $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiamin-azo] b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ {azo-b. Sulfanils.}, nicht wie man aus den Angaben der Patentbeschreibung entnehmen sollte das Natriumsalz der folgenden Verbindung: {b. Sulfanils.-azo} b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiam. NH_2. db]. Man stellt den Farbstoff dar, indem man auf Bismarckbraun, gewonnen aus 3 Mol. m-Phenylendiamin und 2 Mol. Nitrit, 2 Molecüle Diazobenzolsulfosäure einwirken und 24 Stunden rühren lässt. Dann macht man alkalisch, kocht auf und salzt aus. Er wird angewandt zum Färben von Baumwolle, Leinen, Wolle und Seide, ist aber nicht zu verwenden für Halbwolle, da die Wolle viel stärker als die Baumwolle angefärbt wird. Es lässt sich mit essigsaurem Zinnoxydul ätzen und dient auch zum Klotzen baumwollener Gewebe. — B. ist ein braunschwarzes, in heissem Wasser und Alkohol röthlichbraun lösliches Pulver. Aus seiner Lösung fällen Salzsäure und conc. Natronlauge braune Niederschläge. Schwefelsäure löst es violettbraun, beim Verdünnen wird die Lösung zunächst violett, mehr Wasser fällt braun. — Sch.-Jul. III. 273; Lehne Nr. 180; Handb. 629; Hummel-Kn. 315; Amer. Pat. 384 315; Engl. Pat. 16 493/1887.

Benzobraun B: (By.), ist wahrscheinlich das Natriumsalz folgender Verbindung: {n. 1. 4 N'aminslfs.-azo} b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiam-azo] b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ {azo-n. 1. 4. N'aminslfs.}, nicht dasjenige von {n. 1. 4. N'aminslfs.-azo} b. pr. m-Ph'endiam. $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'en-

diam . NH_2 . db]. Es wird dargestellt wie Benzobraun G, mit dem Unterschied, dass Diazonaphthionsäure an Stelle von Diazosulfanilsäure verwandt wird. Man gebraucht es zum Färben von Baumwolle, Leinen, Wolle und Seide. Seine Lichtechtheit lässt zu wünschen übrig; es wird indessen seiner Ausgiebigkeit und des verhältnissmässig billigen Preises wegen viel verfärbt und gehört entschieden zu den gutgehenden Farbstoffen. B. ist ein braunschwarzes, in Wasser und heissem Alkohol rothbraun lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällen Salzsäure und conc. Natronlauge braune Niederschläge aus. Schwefelsäure löst B. mit schmutzigvioletter Farbe, beim Verdünnen scheiden sich braune Flocken ab. — Sch.-Jul. III. 274; Lehne Nr. 181; Handb. 629; Lefèvre 207; Schultz, Chem. II. 2. 1136; Engl. Pat. 16 493/87.

Pat. 47 066, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von braunen, direct färbenden Azofarbstoffen aus Bismarckbraun. Zus. z. Pat. 46 804, S. 257. Vom 24. Dez. 1887 ab; ausgelegt 14. Juni 1888; ertheilt 6. März 1889.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von spritlöslichen, braunen Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen von [Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin], [Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol] und der Tetrazoverbindungen von [Benzidin, Tolidin, Dianisidin] an Stelle der im Hauptpatent angewandten Mono- bez. Disulfosäuren dieser Körper auf die im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe;

2. die Ueberführung der im Anspruch 1 aufgeführten Farbstoffe in wasserlösliche durch Sulfurirung derselben mit sulfurirenden Mitteln.

Die chemische Constitution der Farbstoffe dürfte, je nach ihrer Darstellungsweise, den folgenden beiden Typen entsprechen: {b . Anilin-azo} b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiam . NH_2 . db] und {b . Anilin-azo} b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiam-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ {azo-b . Anilin}. Da die nachträgliche Sulfurirung der spritlöslichen Farbstoffe durchaus keine Vortheile bietet vor dem Verfahren des Hauptpatentes, im Gegentheil minderwerthige Producte liefert, so ist der Zusatz lediglich als ein werthloser Schutz des Hauptpatentes anzusehen.

Pat. 49 138, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoïdin. Zusatz zu Pat. 44 954, S. 257. Vom 23. Mai 1888 ab; ausgelegt 23. Mai 1889; ertheilt 28. Aug. 1889.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von gelb- bis rothbraunen, im alkalischen Bade färbenden Azofarbstoffen, darin be-

stehend, dass man an Stelle der im Pat. 44 954 geschützten Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, auf die dort speciell genannten Chrysoïdine hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Diamidostilbendisulfosäure auf die folgenden Chrysoïdine einwirken lässt:

Chrysoïdin aus: Toluidin + m-Phenylendiamin, Xylidin + m-Phenylendiamin, Cumidin + m-Phenylendiamin, Toluidinsulfosäure + m-Phenylendiamin, Xylidinsulfosäure + m-Phenylendiamin, Cumidinsulfosäure + m-Phenylendiamin, Amidophenoläther + m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin + m-Phenylendiamin, β-Naphtylamin + m-Phenylendiamin, Anilin + m-Toluylendiamin, Toluidin + m-Toluylendiamin, Xylidin + m-Toluylendiamin, Cumidin + m-Toluylendiamin, Sulfanilsäure + m-Toluylendiamin, Toluidinsulfosäure + m-Toluylendiamin, Xylidinsulfosäure + m-Toluylendiamin, Cumidinsulfosäure + m-Toluylendiamin, Amidophenoläther + m-Toluylendiamin, α-Naphtylamin + m-Toluylendiamin, β-Naphtylamin + m-Toluylendiamin, α-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin, β-Naphtylaminsulfosäure + m-Toluylendiamin.

Für die Combinationen des Zusatzpatentes gilt dasselbe, was beim Hauptpatent gesagt worden ist. Dass das p-Phenylendiamin von rechtswegen aus dem Anspruch gestrichen werden sollte, liegt auf der Hand, da es sich technisch nicht in eine irgendwie haltbare Tetrazoverbindung umwandeln lässt, und deshalb mit Chrysoïdinen nicht zu den beanspruchten Körpern zusammengelegt werden kann. Will man sie darstellen, so muss man als Ausgangsmaterial p-Nitranilin oder Acet-p-phenylendiamin wählen, combiniren, die entstandenen Monoazofarbstoffe activiren, diazotiren und abermals combiniren.

Pat. 51 361, (Franz. Pat. 194 675); s. (b) b . NH_2 . pr . (zw.) Fbst. S. 243. — 75 293, (By.); Franz. Pat. 229 435; Engl. Pat. 558/1893; [auxo. b . Amidosalicylsäure . OH-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ {[azo-Benzidin-azo] b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$ [azo-auxo. b . Amidosalicyls. . OH], S. 241. — 76 127: {b . Sulfanils.-azo} b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-m-Ph'endiam.-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ {azo-b . Sulfanils.}. — 84 292, (M.); s. später n . OH . pr . unsymm. Disazooxyfarbstoffe III. Ord. der Naphtalinreihe. — 88 595, (B.), Benzidinfbst. nach der Oxydationsmethode.

VI. Gattung (I. 60). — Pat. 44 954; s. III. Gatt. [n . A.-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ {[azo-p-Diamin-azo] b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-n . A.], S. 257. — 49 138; s. III. Gatt.; ähnliche Combinationen

wie im vorhergehenden Patent; S. 257. — 84 292; s. III. Gatt. — 88 595; s. III. Gatt.; enthält auch pr. Farbstoffe X. Ordnung (!!).

II. Unterklasse: n. primäre Disazofarbstoffe (der Naphtalinreihe) I. 60.

I. Ordnung: n. prim. Disazofarbstoffe I. Ord. (der Naphtalinreihe) I. 61.

I. Familie: n. OH. pr. **Disazooxyfarbstoffe I. Ord. (d. Naphtalinreihe)** (I. 61).

I. Gattung (I. 61). —

Pat. 59 161, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. — V. z. D. von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalindislfs. Vom 10. Febr. 1891 ab; ausgelegt am 16. Mai 1891; ertheilt 2. Sept. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. von Disazofarbstoffen, welche in saurem Bade, ohne oder mit Zusatz von chromsauren Alkalien, auf Wolle gefärbt violettschwarze bis grünschwarze Töne erzeugen, darin bestehend, dass man 2 Molecüle Diazo- oder 1 Molecül (?) einer Tetrazoverbindung auf 1 Molecül derjenigen Dioxynaphtalindislfs. einwirken lässt, welche man durch Verschmelzen der Naphtoltrislfs. bez. der Naphtosultondislfs. des Pat. 56 058 mit Aetzalkalien erhält.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung von:

2 Mol. diazotirtem Anilin
2 Mol. diazotirter Naphthionsäure
1 Mol. diazotirtem Benzidin
} auf 1 Mol. oben erwähnter Dioxynaphtalindisulfosäure.

1 Mol. diaz. Naphthionsäure + 1 Mol. diaz. Anilin
1 „ „ „ + 1 „ „ p-Nitranilin
1 „ „ „ + 1 „ „ α-Naphtylamin,
1 „ „ „ + 1 „ „ β-Naphtylamin,
1 „ „ „ + 1 „ „ Acet-p-Phenylendiamin,
1 „ „ β-Naphtylaminslfs. (Brönner) + 1 Mol. diaz. Anilin,
„ „ „ „ „ + 1 „ „ p-Nitranilin,
1 Mol. diaz. Naphtylaminslfs. (Brönner) + 1 Mol. diaz. α-Naphtylamin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylaminslfs. (Brönner) + 1 Mol. diaz. β-Naphtylamin,
} auf 1 Mol. oben erwähnter Dioxynaphtalindisulfosäure.

1 Mol. diaz. β-Naphtylaminslfs. (Brönner) + 1 Mol. diaz. Acet-p-phenylen,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamindislfs. (G) + 1 Mol. diaz. Anilin,
1 " " " " + 1 " " p-Nitranilin,
1 " " " " + 1 " " α-Naphtylamin,
1 " " " " + 1 " " β-Naphtylamin,
1 " " " " + 1 " " Acet-p-phenylendiamin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamindislfs. (R) + 1 Mol. diaz. Anilin,
1 " " " " + 1 " " p-Nitranilin,
1 " " " " + 1 " " α-Naphtylamin,
1 " " " " + 1 " " β-Naphtylamin,
1 " " " " + 1 " " Acet-p-phenylendiamin.
1 Mol. diaz. β-Naphtylamintrislfs., welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038, S. 177, erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem Anilin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamintrislfs., welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem p-Nitranilin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamintrislfs., welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem α-Naphtylamin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamintrislfs., welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem β-Naphtylamin,
1 Mol. diaz. β-Naphtylamintrislfs., welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038 erhalten wird, + 1 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin.

} auf 1 Mol. oben erwähnter Dioxynaphtalindisulfosäure.

Schon vor Einreichung dieses Patentes sind nicht nur primäre Disazofarbstoffe des Resorcins bekannt geworden, sondern auch solche der Naphtalinreihe, nämlich diejenigen des 1. Naphtols. Während nun aber die genannten Verbindungen ohne jeden technischen Werth sind, könnten die Combinationen des Pat. 59 161 deshalb von höchster Bedeutung sein, da sie sich nicht nur durch Färbekraft auszeichnen, sondern zum Theil auch vorzügliche Färbeeigenschaften besitzen, wie z. B. Durchfärbevermögen, Walk- und Lichtechtheit. Sie kommen indessen nicht in den Handel, weil ihre Darstellung nicht glatt genug vor sich geht. Die schlechten Ausbeuten sind bedingt durch die Anwendung von Aetznatron

zur Kuppelung des prim. Monoazofarbstoffes mit dem 2. Molecül Diazoverbindung und durch die leichte Zersetzbarkeit der entstandenen prim. Disazofarbstoffe durch überschüssige Diazolösung. Trotzdem ist es ganz besonders bemerkenswerth, dass die 1.8. Dioxynaphtalindisulfosäure aus der Naphtoltrisulfosäure, bez. der Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56 058 geeignet zur Aufnahme von 2 Molecülen Diazoverbindung ist; es lassen sich nicht nur zwei gleichartige, sondern auch zwei unter sich verschiedene Molecüle einführen. Man thut häufig gut, die erste Combination zunächst zu isoliren und dann erst auf ihre Lösung, unter den geeigneten Bedingungen, das zweite Molecül des Diazokörpers einwirken zu lassen. In beiden Fällen geht die Combination am glattesten (!) bei Anwendung eines Ueberschusses von starken Alkalien, wie Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak oder namentlich concentr. Sodalösung vor sich.

Bei Anwendung von zwei Molecülen derselben Diazoverbindung lässt man sie am geeignetsten auf einmal zur Einwirkung gelangen; bei Verwendung von zwei verschiedenen nimmt man dagegen die Zusammenlegung immer am vortheilhaftesten in zwei Phasen vor: man erzeugt zunächst den Monoazofarbstoff aus 1. Molecül Diazoverbindung und 1. Molecül 1.8. Dioxynaphtalindisulfosäure, den man entweder isolirt oder, ohne ihn abzuscheiden, nach einiger Zeit mit dem zweiten Molecül der anderen Diazoverbindung kuppelt.

Die besten Eigenschaften besitzen diejenigen Farbstoffe, zu deren Darstellung ein sulfurirtes und ein nicht sulfurirtes Diazomolecül gebraucht werden; weit weniger werthvoll sind die mit Hülfe von zwei sulfurirten Diazomolecülen hergestellten Combinationen, da sie sehr schlecht egalisiren, und technisch so gut wie unbrauchbar dürften endlich diejenigen sein, in denen ausser im prim. Componenten keine weiteren Sulfogruppen vorhanden sind. Sie neigen stark zum „Bronciren", und ihre Färbungen zeigen die unangenehme Eigenschaft „abzureiben".

Die ganze Reihe dieser prim. Disazofarbstoffe liefert beim Ausfärben aus saurem Bade ein tiefes Blau- bis Grünschwarz, wenn man chromsaures Alkali hinzufügt; es macht sich eben die Wirkung der in peri-Stellung befindlichen Dioxygruppen bemerkbar.

Zur Darstellung der Combination [b. Anilin-azo] n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 3.6. disulfos.. $(OH)_2$ [azo-b. Anilin] verfährt man folgendermaassen:

1. Ein Molecül dioxynaphtalindisulfosaures Natron wird mit 4 Molecülen Aetznatron in der fünffachen Menge Wasser gelöst. Unter sehr guter Kühlung und kräftigem Rühren versetzt man mit einer eiskalten Lösung von 2 Molecülen Diazobenzol, deren freie Säure durch Soda abge-

stumpft worden ist. Nach Verlauf von 12 Stunden salzt man aus und trocknet. Der Farbstoff ist ein dunkles, kupferglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Verdünnte Salzsäure macht die Lösung marineblau, Ammoniak: weinroth. In concentr. Schwefelsäure löst er sich grün, Verdünnung bewirkt Umschlag nach blauviolett. Wolle wird im sauren Bade „prüne" gefärbt, Zusatz von chromsaurem Alkali macht die Nüance dunkelgrün.

2. [b. Anilin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$ [azo-n. 1. 4. N'aminslfs.] wird gewonnen, wenn man aus 1 Molecül des Farbstoffes: [b. Anilin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$ und 2 Molecülen Natron eine 15proc. Farblösung herstellt und dann 1 Mol. abfiltrirter und aufgeschlämmter Diazonaphthionsäure hinzufügt. Im Uebrigen verfährt man wie oben. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade violett, setzt man Bichromat hinzu: grünschwarz.

Die Angabe, dass 1 Molecül der n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs. sich mit einem Molecül Tetrazobenzidin zu einem normalen Azokörper vereinige, bedarf der Bestätigung, da es zunächst noch sehr zweifelhaft erscheint, ob die Reaktion thatsächlich in diesem Sinne verläuft:

[Benzidin -azo / -azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$.

Pat. 73 170, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. — V. z. D. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinslfs. Zusatz zu Pat. 59 161, S. 261. — Vom 6. Nov. 1891 ab. Ausgelegt d. 2. Mai 1892; ertheilt d. 13. Dez. 1893.

Patentanspruch: Neuerungen in dem V. z. D. v. schwarzen Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent verwandten Dioxynaphtalindislfs. 1 Mol. Dioxynaphtalinmonoslfs. S des Pat. 67 829 mit 2 Mol. Diazo- oder 1 Mol. (?) Tetrazoverbindung combinirt und die entstandenen Farbstoffe durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser und darauf folgende fractionirte Fällung mit Kochsalz reinigt.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung von

2 Mol. diaz. Anilin	auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonoslfs. (Pat. 67 829).
2 „ „ Toluidin	
2 „ „ Xylidin	
2 „ „ Cumidin	
2 „ „ α-Naphtylamin	
2 „ „ β-Naphtylamin	
2 „ „ Naphthionsäure	
1 „ „ Benzidin, s. o.	

1 Mol. diaz. Tolidin
1 „ „ Dimethoxybenzidin
1 „ „ Diäthoxybenzidin
} auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonoslfs. (Pat. 67 829).

Während im Hauptpatent die 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure zur Darstellung von n . OH . pr . Disazooxyfarbstoffen angewandt worden ist, wird hier die 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure zum gleichen Zweck benutzt. Die entstehenden Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften denjenigen des Pat. 59 161 (S. 261) ähnlich. Man kann auch hier entweder beide Molecüle der einwirkenden Diazoverbindung auf einmal zur Einwirkung bringen, oder erst den Monoazofarbstoff herstellen bez. isoliren und auf ihn ein zweites Molecül Diazoverbindung, welches verschieden ist von dem ersten, einwirken lassen.

Die Darstellung der Farbstoffe schliesst sich auf's Engste an diejenige des Hauptpatentes an. Die Combination wird entweder in ätzalkalischer ammoniakalischer oder in Sodalösung vorgenommen. Man trifft die Wahl je nach der Natur der Diazoverbindung. Bei denen, wo besonders leicht eine Umlagerung in die Nitrosaminform stattfindet, wie z. B. bei der Sulfanilsäure, der Naphtionsäure oder dem Paranitranilin, sind Aetzalkalien zu vermeiden, da andernfalls die Ausbeute eine besonders schlechte ist. Auch die Farbstoffe dieser Säure haben die Eigenschaft, dass sie beim Färben im sauren Bade ein weit tieferes Schwarz liefern, wenn man chromsaure Salze hinzufügt. Eine technische Verwerthung scheinen sie bis jetzt nicht gefunden zu haben.

Die Combination [inact. b . Paratoluidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. $(OH)_2$ [azo-inact. b . Paratoluidin] ist z. B. im reinen Zustande ein schwarzes glänzendes Pulver, dessen rothe, wässrige Lösung auf Zusatz von Ammoniak fuchsinroth gefärbt wird, während verdünnte Salzsäure eine Fällung in violetten Flocken hervorruft. Conc. Schwefelsäure löst sie grün, beim Verdünnen bildet sich ein violetter Niederschlag. Ungebeizte Wolle wird im sauren Bade violettschwarz, chromirte tiefschwarz angefärbt.

Pat. 82 774, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. primärer Disazofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure. 2. Juli 1893; ertheilt am 3. Sept. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. walkechter und alkaliechter Disazofarbstoffe für Wolle aus $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder je 1 Mol zweier verschiedener Diazoverbindungen mit 1 Mol. der obengenannten $\beta_1 \beta_3$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure combinirt, wobei die aus Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder

Naphtalinreihe bez. die aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten darstellbaren Diazoproducte zur Verwendung gelangen.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-monosulfosäure und

a) 2 Mol. diazot. Anilin; Färbung: braunschwarz,
b) 2 „ „ p-Nitranilin — braun,
c) 1 „ „ Anilin und
1 „ „ p-Amidosalicylsäure — blauschwarz,
d) 1 „ „ m-Amidobenzoësäure und
1 „ „ p-Toluidin — braunschwarz,
e) 1 „ „ p-Sulfanilsäure und
1 „ „ p-Nitranilin — braun,
f) 1 „ „ α_1-Naphtylamin-α_2-monoslfs. und
1 „ „ α-Naphtylamin — grün,
g) 1 „ „ β-Naphtylamin-β_3-slfs. und
1 „ „ β-Naphtylamin — grünschwarz,
h) 1 „ „ p-Amidophenol und
1 „ „ Anilin — rothbraun,
i) 1 „ „ o-Anisidin und
1 „ „ β_1-Naphtylamin-β_4-slfs. — grau,
k) 1 „ „ Amidoazobenzolmonoslfs. und
1 „ „ m-Nitranilin — röthl.-braun,
l) 1 „ „ p-Amidophenoldislfs. und
1 „ „ p-Nitranilin — graustichig braun.

Die OH-gruppen stehen hier am gleichen Kern. Darin wird auch die Ursache zu suchen sein, dass gewöhnliche und chromirte Wolle gleichartig und zwar meist in braunen (!) Tönen angefärbt wird, deren Walkechtheit bemerkenswerth ist. Wegen dieser Eigenschaft sind die Disazofarbstoffe des Pat. 82 774 einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig.

Beispiele: 1. [b. Anilin-azo] n. pr. 2 . 3 . Dioxyn'alin . 6 . slfs. . $(OH)_2$ [azo-b. Anilin].

Die aus 18,6 kg Anilin erhaltene Diazobenzollösung lässt man in eine alkalische Lösung von 27 kg 2 . 3 . dioxyn'alin . 6 . sulfos. Natron einfliessen; der schwer lösliche Disazofarbstoff fällt sofort aus. Man kann indessen auch so arbeiten, dass man zunächst den Monoazofarbstoff in essigsaurer Lösung darstellt und aus ihm durch Einwirkung eines zweiten Molecüls Diazobenzol in alkalischer Lösung den Disazofarbstoff gewinnt. Diese Methode wird angewandt, wenn es sich um die Einführung verschiedener Diazover-

bindungen, d. h. um die Darstellung gemischter prim. Disazofarbstoffe handelt.

2. [auxo. b. Amidophenoldislfs.. OH-azo] n. pr. 2.3. Dioxyn'alin. 6. slfs. $(OH)_2$ [azo-inact. b. p-Nitranilin]:

31,5 kg p-amidophenoldisulfosaures Natron werden diazotirt; die Diazolösung lässt man in eine mit Acetat versetzte Lösung von 26,2 kg 2.3. Dioxynaphtalin. 6. sulfosaurem Natron einlaufen. Sobald die Kuppelung beendet ist, d. h. wenn sich freie Diazoverbindung nicht mehr nachweisen lässt, wird sodaalkalisch gemacht und dann die 13,8 kg p-Nitranilin entsprechende Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid hinzugefügt. — Man thut gut, ganz allgemein dort, wo es sich um Kuppelungen der letztgenannten Diazoverbindungen handelt, wenn irgend angängig, nicht in ätzalkalischer Lösung zu arbeiten, da sie sich so ungemein leicht in die nicht reactionsfähige Isodiazoverbindung umlagert, die dann meistens für die Gewinnung des Farbstoffes verloren geht. — Der Disazofarbstoff, dessen Bildung in kurzer Zeit beendet ist, wird ausgesalzen; er färbt graustichig braune Nüancen.

Bei Anwendung conc. Farbbäder erhält man im allgemeinen braunschwarze, grünschwarze bis reinschwarze Nüancen.

Pat. 86 199, (A.); direct färbende „Polyazofarbstoffe" aus prim. Disazofarbstoffen: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 3.6. dislfs.. $(OH)_2$ [azo. act. b. p-Phenylendiamin]. Zwk. —

Die nach dem Verf. der Pat. 40 893 (S. 61), 59 161 u. 73 170 (S. 264) dargestellten n. OH. pr. Disazofarbstoffe liefern verschiedene Nüancen, je nachdem man ungebeizte oder chromirte Wolle färbt; die Walkechtheit der Färbungenlässt zu wünschen übrig.

Von jenen Farbstoffen structurell verschieden sind die mit Hülfe der 2.3. Dioxyn'alin. 6. sulfosäure dargestellten, da die Azogruppen hier in denselben Benzolkern des Naphtalins eingreifen.

Pat. 87 583, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinslfs. 28. Dez. 1893; 19. Juni 1896.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus der Trioxynaphtalinsulfosäure des Pat. 80 464, S. 268, darin bestehend, dass man 1 Molecül dieser Säure an zwei in verschiedenen oder in demselben Molecüle haftende Azogruppen in essigsaurer Lösung kuppelt.

2. Ausführung des unter 1 beanspruchten Verfahrens zur Darstellung folgender Combinationen:

1. 2 Mol. Sulfanilsäure
2. 2 „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, S. 270, III. G.
3. 1 „ Anilin
1 „ Sulfanilsäure } S. 270, II. G.
4. 1 „ Anilin
1 „ α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure } S. 274, V. G.
5. 1 „ Anilin
1 „ Amidoazobenzolsulfosäure
6. 1 „ m-Nitranilin
1 „ Sulfanilsäure } S. 270, II. G.
7. 2 „ Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure
8. 2 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 44 797)
9. 1 „ Anilin
1 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 44 797)
10. 1 „ Anilin
1 „ Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure
11. 1 „ Anilin
1 „ Zwischenproduct aus Benzidin + $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure
12. 1 „ Nitranilin
1 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 44 797)
13. 1 „ Amidoazobenzol
1 „ Zwischenproduct aus Benzidin + Salicylsäure (unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 44 797)
14. 2 „ Primulin.

} + 1 Mol. Trioxynaphtalinsulfosäure

Die in Pat. 80 464 beschriebene Trioxynaphtalinsulfosäure wird erhalten, indem man die durch Weitersulfuriren von 1 . 6 . Naphtalindisulfosäure herzustellende Naphtalintetrasulfosäure, oder die durch Verschmelzen dieser Tetrasulfosäure mit Alkalien unter 200^0 bez. 250^0 erhältlichen Säuren, die isomeren 1 . Naphtoltrisulfosäuren bez. die isomeren Trioxynaphtalindisulfosäuren, mit Alkalien bei Temperaturen über 260^0 C. verschmilzt. Diese Trioxynaphtalinsulfosäure ist den primären Componenten zuzurechnen, d. h. sie lässt sich mit 2 Mol. Diazoverbindungen irgend welcher Art zusammenlegen. Die Kuppelung der 2 Mol. erfolgt nicht

gleichzeitig, sondern nacheinander, so dass man ausser den ungemischten auch leicht die verschiedensten gemischten primären Disazofarbstoffe der ersten, zweiten oder dritten Ordnung gewinnen kann. Die Combination geschieht zweckmässig in essigsaurer Lösung.

Man gelangt auf diese Weise zu gelbrothen, violetten, braunen bis schwarzen sehr wasch- und lichtechten Farbstoffen, die auf gebeizte und ungebeizte Wolle ziehen und sich, soweit Tetrazoverbindungen, bez. Zwischenproducte aus denselben oder Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen zur Verwendung gelangen, auch zum Färben ungebeizter Baumwolle gebrauchen lassen.

Beispiel: Darstellung von:

[b. Anilin-azo] n. pr. Trioxynaphtalinslfs.. $(OH)_3$ [azo-b. Sulfanilsäure].

Die aus 10 kg Anilin, 25 kg Salzsäure und der nöthigen Menge Nitrit erhaltene Diazobenzolchloridlösung lässt man in eine durch Essigsäure sauer gemachte und mit 20 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 30 kg trioxynaphtalinsulfosaurem Kali einfliessen. Der Zwischenkörper: [b. Anilin-azo] n. pr. Trioxynaphtalinsulfos.. $(OH)_3$ entsteht sofort und bleibt je nach der Verdünnung entweder gelöst, oder fällt als rothgelber Niederschlag aus. Nach Zusatz von 20 kg Diazosulfanilsäure lässt man 12 Stunden lang rühren, wobei sich der fertige gemischte prim. Disazofarbstoff als dunkelbrauner Niederschlag abscheidet. Er färbt Wolle im sauren Bade gelbbraun.

Nicht den gleichen, wie in der Patentschrift angegeben worden ist, sondern einen stellungsisomeren Farbstoff erhält man, wenn man die Trioxynaphtalinsulfosäure zunächst mit Diazobenzol-p-sulfosäure und dann mit Diazobenzolchlorid zu gleichen Molecülen combinirt.

Als Beispiel für die Verwendung von Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner Analogen möge noch das folgende dienen:

[b. Primulin-azo] n. pr. Trioxynaphtalinslfs.. $(OH)_3$ [azo-b. Primulin].

Irgend eine Menge Primulin wird in einem bestimmten Quantum Wasser gelöst und 100 ccm dieser Lösung genauestens mit salpetrigsaurem Nitrit bis zur dauernden Nitritreaction titrirt. Aus dem Ergebniss der Titration berechnet man diejenige Menge Primulinlösung, welche 7 kg Natriumnitrit entspricht mit denen man sie dann mischt. Die Lösung wird durch hinzugefügtes Eis abgekühlt und langsam in 21 kg Salzsäure (21° B.) eingegossen. Nach etwa 3 Stunden Rührens ist die Diazoverbindung fertig. Man lässt sie in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 15 kg trioxynaphtalinsulfosaurem Kali: $(OH)_3 . C_{10}H_4 . SO_3K$ einlaufen.

Die Bildung des Farbstoffes beginnt sofort und ist nach 24stündigem Rühren beendet; er färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen, Wolle im sauren Bade braun.

II. Gattung: (I. 61).

Pat. 59 161; s. I. Gatt. S. 261. — 82 774; s. I. Gatt. S. 265. — 87 583; s. I. Gatt. S. 267.

III. Gattung: (I. 61). —

Pat. 59 161; s. I. Gatt. S. 261. — 73 170; s. I. Gatt. S. 264. — 79 644, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure. Zweiter Zusatz zum Pat. 59 161 vom 10. Febr. 1891 bis 9. Febr. 1895.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent 59 161, S. 261, verwandten Chromotropsäure des Pat. 67 563 die Dioxynaphtalinsulfosäure des Pat. 67 829 verwendet und entweder dieselbe anstatt mit den in Pat. 73 170, S. 264, genannten Diazoverbindungen hier mit 2 Mol. der Diazoverbindungen aus β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bez. β-Naphtylamindisulfosäure G combinirt, oder 1 Mol. des Monoazofarbstoffes aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und diazotirter β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bez. β-Naphtylamindisulfosäure G mit 1 Mol. α-Diazonaphtalin, oder auch 1 Mol. des Monoazofarbstoffes aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und α-Diazonaphtalin mit β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure bez. β-Naphtylamindisulfosäure G vereinigt.

Die Combination der beiden Diazomolecüle mit der Dioxynaphtalinsulfosäure bez. des einen Molecüls mit dem schon gebildeten n.OH.pr. Oxyazofarbstoff wird in stark soda- oder in ätzalkalischer Lösung vorgenommen, wobei im Interesse guter Ausbeuten darauf zu achten ist, welche Beständigkeit die zur Anwendung gebrachten Diazoverbindungen gegen Aetzalkali besitzen, d. h. ob sie sich leicht oder nur schwer in ihre Isodiazoverbindungen umwandeln. (Tabelle S. 271.)

Pat. 87 583; s. I. Gatt. S. 267. —

IV. Gattung: (I. 61). —

Pat. 59 161; vergl. I. Gatt. S. 261. — 79 644; vergl. III. Gatt. —

Pat. 81 573, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäuren. Dritter Zusatz zum Pat. 59 161, S. 261, vom 10. Febr. 1891; 18. Febr. 1892; 27. Mai 1895.

Farbstoff aus	2 Mol. diazot. 2 . 6 . N'amin-slfs.	2 Mol. diazot. 2 . N'amin-dislfs. G	1 Mol. 2 . 6 . N'aminslfs. 1 Mol. 1 . N'amin	1 Mol. 2.N'amin.6.8. dislfs. + 1 Mol. 1 . N'amin
Farbe der wässrigen Lösung	rothviolett	rothviolett	marineblau	blauviolett
nach Zusatz von verd. HCl	Abscheidung in blauen Flocken	violett	marineblau	violettblau
nach Zusatz von verd. NH_3	fuchsinroth	rothviolett	fuchsinroth	fuchsinroth
Reaktion mit concentr. H_2SO_4	blaugrün	blaugrün	marineblau	reinblau
2 % Färbung im sauren Bade	violett-schwarz	blauschwarz	tief blauschwarz	blauschwarz

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent verwandten Dioxynaphtalindisulfosäure, welche aus der Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56 058 durch Verschmelzen mit Aetzalkali entsteht, die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 829 verwendet und diese Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit je 1 Molecül zweier verschiedener Diazoverbindungen vereinigt, und zwar in der Weise, dass man auf den nach dem Verfahren der Pat. 54 116 (S. 62) und 73 551 gebildeten Monoazofarbstoff aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und einer Diazoverbindung 1 Mol. einer anderen Diazoverbindung einwirken lässt.

Die beanspruchten Combinationen entstehen durch Einwirkung von:

1 Mol. diaz. Naphthionsäure und 1 Mol. diaz. Anilin,
1 „ „ „ „ 1 „ „ p-Nitranilin,
1 „ „ „ „ 1 „ „ α-Naphtylamin,
1 „ „ „ „ 1 „ „ β-Naphtylamin,
1 „ „ „ „ 1 „ „ β-Naphtylaminsulfosäure,
1 „ „ „ „ 1 „ „ β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach Pat. 27 378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G, Pat. 3229,
1 „ „ „ „ 1 „ „ β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Pat. 27 378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229,

1 Mol. diaz. Naphthionsäure und 1 Mol. diaz. Amidonaphtolsulfosäure G, Pat. 53 076

auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 828, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 mit Aetzalkali.

Ferner

1 Mol.	diaz.	Naphthionsäure	und	1 Mol.	diaz.	Amidonaphtolsulfosäure R, Pat. 53 076,
1 „	„	„	„	1 „	„	Amidonaphtoldisulfosäure, Pat. 53 023,
1 „	„	„	„	1 „	„	Amidonaphtoldisulfosäure H, Pat. 69 722,
1 „	„	Amidon'olslfs. G	„	1 „	„	Anilin, Pat. 53 076,
1 „	„	„	„	1 „	„	p-Nitranilin,
1 „	„	„	„	1 „	„	α-Naphtylamin,
1 „	„	„	„	1 „	„	β-Naphtylamin,
1 „	„	„	„	1 „	„	β-Naphtylaminsulfosäure,
1 „	„	„	„	1 „	„	β-Naphtylamindisulfosäure G, erhalten nach Pat. 27 378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure G, Pat. 3229,
1 „	„	„	„	1 „	„	β-Naphtylamindisulfosäure R, erhalten nach Pat. 27 378 durch Einwirkung von Ammoniak auf die β-Naphtoldisulfosäure R, Pat. 3229,
1 „	„	„	„	1 „	„	Amidonaphtolsulfosäure R des Pat. 53 076,
1 „	„	„	„	1 „	„	Amidonaphtoldisulfosäure, Pat. 53 023,
1 „	„	„	„	1 „	„	Amidonaphtoldisulfosäure H, Pat. 69 722

auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 829, erhalten durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 mit Aetzalkali.

Die Farbstoffe sollen glatt und in reichlicher Ausbeute entstehen, wenn man die Monoazofarbstoffe in 4 Mol. Soda, oder besser noch in Aetzkali, unter Zusatz von wenig Wasser löst und dann das zweite

Molecül Diazoverbindung bei 0⁰ oder darunter unter gutem Rühren hinzufügt.

Die von den Höchster Farbwerken hergestellten Azosäurefarben gehören hierher.

Charakteristik der Farbstoffe:

Farbstoff aus 1 Mol. diazot. Naphthionsäure und 1 Mol.	Farbe der wässrigen Lösung	nach Zusatz von verd. HCl	nach Zusatz von verd. NH_3	mit concentr. H_2SO_4	2 % Färbung im sauren Bade	Färbung auf chrom. Wolle
Anilin	rothviolett	violett	rothviolett	grün	blauschwarz	kohlschwarz
p-Nitranilin	blau	weinroth	blau	desgl.	tief blauschwarz	tiefschwarz
1. Naphtylamin	rothviolett	rothviolett	fuchsinroth	marineblau	blauschwarz	tiefschwarz
2. Naphtylamin	violett	blaue Krystalle	violett	desgl.	desgl.	kohlschwarz
2. N'aminslfs.	violettroth	bordeauxroth	fuchsinroth	grünblau	desgl.	tiefschwarz
2. N'amindislfs. G	desgl.	fuchsinroth	carminroth	marineblau	violettschwarz	kohlschwarz
2. N'amindislfs. R	desgl.	violettroth	fuchsinroth	rein blau	blauschwarz	tief kohlschwarz
2.8. Amido-n'olslfs. G	desgl.	desgl.	rothviolett	marineblau	violettblau	desgl.
2.3. Amido-n'olslfs. R	rothviolett	roth	carminroth	desgl.	desgl.	kohlschwarz
Amidon'oldislfs. Pat. 53 023	violett	violettroth	violettblau	desgl.	desgl.	desgl.
Amidon'oldislfs. Pat. 69 722	desgl.	desgl.	desgl.	rein blau	desgl.	desgl.

Farbstoff aus 1. Mol. diazot. 2.8. Amidon'ol. 6. slfs. und 1 Mol.	Farbe der wässrigen Lösung	nach Zusatz von verd. HCl	nach Zusatz von verd. NH_3	mit concentr. H_2SO_4	2 % Färbung im sauren Bade	Färbung auf chrom. Wolle
Anilin	roth	rothbraun	carminroth	marineblau	violettblau	tiefschwarz
p-Nitranilin	braunroth	braunroth	blauviolett	blau	braunroth	schwarz
1. Naphtylamin	violett	roth	violettroth	reinblau	blauschwarz	tiefschwarz
2. Naphtylamin	violettroth	violettroth	desgl.	marineblau	desgl.	desgl.

Farbstoff aus 1 Mol. diazot. 2 . 8 . Amido-n'ol . 6 . slfs. und 1 Mol.	Farbe der wässrigen Lösung	nach Zusatz von verd. HCl	nach Zusatz von verd. NH_3	mit concentr. H_2SO_4	2 %. Färbung im sauren Bade	Färbung auf chrom. Wolle
2 . N'aminslfs.	violett	roth	blau-violett	grünblau	blau-schwarz	kohl-schwarz
2 . N'amindislfs. G	violettroth	braun-violett	violettroth	marine-blau	desgl.	desgl.
2 . N'amindislfs. R	desgl.	roth	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Amidon'olslfs. Pat. 53 076	desgl.	violettroth	carmin-roth	desgl.	rothviolett	desgl.
Amidon'oldislfs. Pat. 53 076	violett	violett	violett-blau	reinblau	blau-schwarz	desgl.
Amidon'oldislfs. Pat. 69 772	fuchsin-roth	fuchsin-roth	violettroth	desgl.	violett	tief schwarz

Pat. 82 774; vergl. I. und II. Gattung; S. 265. —

V. Gattung: (I. 62). —

Pat. 59 161; vergl. I., II., III. und IV. Gattung; S. 261. — 81 573; vergl. IV. Gattung; S. 270. — 82 774; vergl. I., II. und IV. Gattung; S. 265. — 87 583; vergl. I., II. und III. Gattung; S. 267. —

II. Familie: n . NH_2 . pr . **Disazoamidofarbst. I. Ord.** (**der Naphtalinreihe**). (I. 62.)

Die II. Familie ist ohne technische Bedeutung; es kommen nur die vier folgenden Patente in Betracht: Pat. 63 507; vergl. (inact. b) n . NH_2 . pr. Fbst. S. 89: [inact . b . p-Nitranilin-azo] n . pr . Diamidonaphtalin-α-disulfosäure $(NH_2)_2$ [azo- inact . b . p-Nitranilin]. —

Pat. 75 743, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. — V. z. D. blauer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylendiamin. 3. Juni 1893; 9. Juni 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylendiamin, darin bestehend, dass man ein Molecül desselben zunächst mit einem Molecül einer Diazoverbindung einer primären, aromatischen Base oder deren Sulfosäuren bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure combinirt und den entstandenen Monoazofarbstoff mit einem zweiten Molecül einer der erwähnten Diazoverbindungen bei Gegenwart von Alkali vereinigt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man ein Molecül des $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtylen-

diamins mit einem Molecül Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure combinirt und den erhaltenen Monoazofarbstoff mit einem Molecül Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) oder mit einem Molecül Diazobenzol vereinigt.

[b.1.4.Anilinsulfosäure-azo] n.pr. 1.5.Naphtylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-n.1.4.Amidonaphtalinsulfosäure] wird gewonnen, wenn man 23 kg salzsaures 1.5.Naphtylendiamin in 600 l Wasser löst und nach dem Abkühlen unter beständigem Rühren die nach bekannter Methode aus 19,6 kg sulfanilsaurem Natron, 50 kg 27proc. Salzsäure, 400 l Wasser und 7 kg Natriumnitrit als 10proc. Lösung dargestellte Diazoverbindung hinzugiebt. Die Farbstoffbildung beginnt sofort, ist jedoch erst nach 12 bis 24 Stunden beendet. Sobald eine Probe beim Aufkochen keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, wird der entstandene Monoazofarbstoff mit einer Lösung von 120 kg calcinirter Soda in 1000 l Wasser versetzt, worauf man bei + 5° C. die Diazoverbindung aus 24,5 kg Natriumnaphthionat, 50 kg 27proc. Salzsäure, 1000 l Wasser und einer 10proc. Lösung von 7 kg Natriumnitrit langsam unter Rühren hinzufliessen lässt.

Die rothe Lösung des Monoazofarbstoffes geht dabei in Blau über unter Bildung des Disazofarbstoffes, welcher sich zum Theil als Niederschlag ausscheidet. Man rührt so lange, bis eine angesäuerte Probe beim Aufkochen keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt; dann fällt man den Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und presst.

Getrocknet stellt diese von Bülow erfundene Combination ein blauschwarzes, in Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver dar.

Ersetzt man in dem angegebenen Beispiel die Diazoverbindung der Naphthionsäure durch die Diazoverbindung von 9,3 kg Anilin, so erhält man einen etwas schwerer löslichen Farbstoff von rötherer Nüance, der zu bezeichnen ist als

[b.1.4.Anilinslfs.-azo] n.pr. 1.5.Naphtylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b.Anilin].

Pat. 84461, Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffes. 25. Oct. 1894; 16. Nov. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt, oder dass man 2 Mol. diazotirter Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Mol. $\beta_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Darstellung: 27,6 k p-Nitranilin werden diazotirt; die salzsaure Flüssigkeit giebt man zu einer kalt gehaltenen wässrigen Lösung von 26 kg 2.3. Naphtylendiamin. 6. sulfosäure. Der Monoazofarbstoff bildet sich verhältnissmässig schnell als rotbrauner Niederschlag, dessen Farbe dann bei der Aufnahme eines zweiten Molecüles Nitrodiazobenzol langsam in Violett übergeht. Nach mehrstündigem Rühren ist die Reaktion beendet, die übrigens durch Zugabe von Natriumacetat, bis zur Abstumpfung der freien Salzsäure, beschleunigt werden kann. Der Farbstoff wird filtrirt, gut ausgewaschen, dann in eine Lösung von 50 kg Natriumsulfid (Na_2S) zwecks Reduction der Nitrogruppe eingetragen, und das Gemisch bei 60 bis 70° C. eine Stunde lang digerirt. Der grösste Theil des Farbstoffes krystallisirt beim Erkalten aus. Er löst sich schlecht in kaltem, ziemlich gut in heissem Wasser mit blaurother Farbe; Mineralsäure fällt die Farbsäure in gelbrothen Flocken aus. Concentr. Schwefelsäure löst ihn mit schwarzblauer Farbe, die beim Verdünnen zunächst violett, dann gelbroth wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade mit rothvioletter Nüance, die durch Säuren gelbbraun wird. Der prim. Azokörper lässt sich in Substanz und auf der Faser diazotiren und combiniren, und man erhält dann Färbungen von blauer bis schwarzer Nüance mit allen guten Färbeeigenschaften.

Pat. 87023, (A.): V. z. D. direct färbender „Polyazofarbstoffe" aus prim. Disazofarbstoffen; s. weiter hinten n. NH_2. pr. symm. Disazoamidofarbstoffe III. Ord. der Naphtalinreihe, S. 305. —

III. Familie: n. NH_2. OH. pr. Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ord. (der Naphtalinreihe) (I. 62).

Einige der hierher gehörenden Combinationen sind technisch von allerhöchster Bedeutung, da sie, wie z. B. Palatinschwarz und die Naphtolblauschwarzmarken, zum directen Schwarzfärben von Wolle angewandt werden und neben den sec. Disazofarbstoffen mit gleichen Eigenschaften als vortrefflicher Ersatz von Blauholz anzusehen sind.

I. Gattung (I. 62).

Pat. 65651, Kl. 22, Leop. Casella & Co., Frankfurt a/M. V. z. D. von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure. Vom 28. Febr. 1891 ab; ausgelegt 14. Juli 1892; ertheilt 19. Oct. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldislfs. H, darin bestehend, dass die aus einem Aequivalent dieser Säure mit einem Aequivalent p- oder m-Diazonitrobenzol, Diazo-

azobenzol in saurer Lösung gebildeten Farbstoffe in alkalischer Lösung mit Diazokörpern combinirt werden, und zwar:

a) je ein Aequivalent derselben mit einem Aequivalent der Diazoderivate von Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, m-Nitranilin, p-Nitranilin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfos. F, β-Naphtylaminslfs. Brönner, α-Naphtylamindislfs. Pat. 41 957, α-Naphtylamindislfs. Pat. 27 346 (S. 209), β-Naphtylamin-γ-dislfs., α-Amidoazonaphtalin-α-dislfs. oder

b) je 2 Aequivalente derselben mit einem Aequivalent der Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther.

Während die 1.8.Amidon'ol.5.bez.4.slfsrn. schon in alkalischer und sogar in essigsaurer Lösung zwei Molecüle Diazoverbindung in sich aufzunehmen vermögen, lässt sich bei der 1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs. H die Bildung von primären Disazofarbstoffen nur dann bewerkstelligen, wenn der in essigsaurer Lösung hergestellte, primäre Monoazofarbstoff des weiteren in alkalischer Lösung combinirt wird, d. h. es muss die zuerst eintretende Azogruppe die dem NH_2 benachbarte Stellung besetzen; oder aber umgekehrt: tritt in Folge alkalischer Kuppelung die Azogruppe zuerst an das dem OH benachbarte Kohlenstoffatom, so wird dadurch die NH_2-Gruppe des anderen aromatischen Kernes wirkungslos gegenüber Diazoverbindungen. Welche Ursachen diese sehr auffallenden Erscheinungen bedingen, ist noch nicht erforscht. Es muss angenommen werden, dass dann die peri-Amidogruppe als solche nicht mehr vorhanden ist, zumal eine glatte Diazotirbarkeit derselben nur bedingt stattfindet.

Als erste der mannigfachen Darstellungsweisen der äusserst interessanten 1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs. H hat sich ergeben die Umwandlung der Diamidonaphtalin-α-disulfosäure (Beilst. II. 3. 1025) durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Mit salpetriger Säure bildet sie eine Diazoverbindung, welche sich aus der Lösung in Form zarter, gelber Nadeln abscheidet. Trägt man sie in eine sodaalkalische Lösung ein, so erhält man eine violett gefärbte Lösung, eine Erscheinung, die darauf hindeutet, dass je zwei Molecüle der Diazoverbindung zu einem neuen Diazokörper zusammentreten.

Beispiel: 13,8 kg p-Nitranilin werden in salzsaurer Lösung genau diazotirt. Zu dieser Diazoflüssigkeit giebt man eine neutrale Lösung von 32 kg Amidon'oldislfs. H. Die Endreaktion muss stark sauer bleiben.

Man lässt rühren, bis die Diazoverbindung verschwunden ist; dabei bildet sich eine rothe Lösung, aus der sich der pr. Monoazofarbstoff nur zum Theil ausgeschieden hat. Macht man nun sodaalkalisch, so geht alles mit blauer Farbe in Lösung. In diese Flüssigkeit lässt man nun eine aus 9,1 kg hergestellte Diazobenzollösung ganz langsam in feinen Strahlen und unter starkem Rühren einlaufen, damit schnell eine gleichmässige Vertheilung der Diazoverbindung stattfinde. Namentlich gegen das Ende der Reaktion soll man mit dem Zusatz des Diazobenzols vorsichtig sein, da überschüssige Diazoverbindung in alkalischer Lösung den schon gebildeten pr. Disazofarbstoff zu zerstören vermag, eine Erscheinung, die noch nicht aufgeklärt werden konnte. Ausserdem ist darauf zu achten, dass reichlicher Ueberschuss von Sodalösung vorhanden sei, und dass gut gekühlt werde.

Nach Beendigung der Farbstoffbildung erwärmt man auf 60° C. und salzt bis auf einen kleinen Rest, bez. so weit aus, bis aller pr. Disazofarbstoff niedergeschlagen ist, während der Rest des nicht angegriffenen pr. Monoazofarbstoffes in Lösung bleiben soll. Das Vorhandensein des letzteren erkennt man leicht daran, dass seine blaue alkalische Lösung durch Salzsäurezusatz roth wird, während diejenige des pr. Disazofarbstoffes durch verdünnte Säuren die Farbe nicht ändert.

Das Natriumsalz der Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs.. OH. NH_2 [azo- b. Anilin] ist zuerst 1891 von Hoffmann hergestellt worden. Es kommt als Naphtolblauschwarz (C.) in den Handel, und zwar als schwarzes, in Wasser blauschwarz lösliches Pulver. Seine wässrige Lösung giebt mit Salzsäure einen blauen Niederschlag, während Natronlauge keine Veränderung hervorruft. In Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, Wasserzusatz erzeugt blaue Fällung. Reducirt man eine alkalische Lösung mit Zinkstaub, so bildet sich die 2.7. Diamido. 1.8. amidon'ol. 3.6. disulfosäure, welche stark küpt, d. h. durch den Luftsauerstoff in eine noch nicht näher untersuchte blaugefärbte Verbindung übergeht. An dieser Erscheinung lassen sich die pr. Disazofarbstoffe der 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs. leicht erkennen. — N. färbt Wolle, unter Zusatz von Weinsteinpräparat sehr schön schwarz, weshalb es von hoher technischer Bedeutung ist.

Eine Reihe anderer Naphtolblauschwarzmarken Casellas enthalten ebenfalls als wesentlichen Bestandtheil die H-säure, verbunden mit zwei gleichen oder unter sich verschiedenen Molecülen Diazoverbindung. — Sch.-Jul. III. 167; Handb. 739; Engl. Pat. 6972/91; Amer. Pat. 480326; Franz. Pat. IV. Zus. z. Pat. 201770; Friedl. III. 676; Lefèvre 311.

Pat. 70 393, Kl. 22, Leop. Casella & Co., Frankfurt a/M. V. z. D. von Dis- und Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Zweiter Zus. z. Pat. 65 651 (S. 276). Vom 25. Juli 1891 ab; ausgelegt 6. April 1893; ertheilt den 28. Juni 1893.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Pat. 65 651 geschützten Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einführen von zwei Azogruppen in das Molecül der Amidonaphtoldislfs. H, darin bestehend, dass statt der Diazoderivate der früher benutzten Basen hier diejenigen der folgenden verwandt werden:

a) für die erste Combination (in saurer Lösung): Anilin, Sulfanilsäure, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-β-sulfosäure, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, o-Nitro-p-toluidin,

und für die zweite Combination (in alkalischer Lösung): Anilin, Sulfanilsäure, o-Toluidin, o-Toluidin-p-sulfosäure, m-Xylidin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-β-slfs., Amidoazobenzol;

b) für die erste Combination (in saurer Lösung): p-Nitranilin,

und für die zweite Combination (in alkalischer Lösung): die Einwirkungsproducte von Sulfanilsäure oder β-Naphtylamin-γ-disulfosäure auf α-Naphtylamin. Vergl. (b) n . NH_2 . OH . pr . (sec.) Farbst., S. 300.

Die neuen Combinationen werden genau nach Analogie des im Hauptpatent gekennzeichneten Verfahrens hergestellt. Sie färben Wolle im sauren Bade schwarz bis grünblau an, ohne im Uebrigen weitere, besonders charakteristische Merkmale zu zeigen.

Pat. 71 199, Kl. 22, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolslfs. Vom 24. April 1891 ab. Ausgelegt den 16. Januar 1893; ertheilt den 30. August 1893.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonoslfs. des Pat. 62 289, darin bestehend, dass man 1 Mol. dieser Säure in alkalischer Lösung mit 2 Mol. Diazobenzol, Diazo-p-toluol oder α-Diazonaphtalin vereinigt. (Bülow.)

Während die 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . disulfosäure nur dann prim. Disazofarbstoffe zu bilden vermag, wenn die erste Combination in saurer Lösung vorgenommen worden ist, d. h. wenn die der Amidogruppe benachbarte Stelle in erster Linie durch eine Azogruppe besetzt worden ist, zeigt die pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. die wichtige und neue Eigenschaft, dass es für den Effect vollkommen gleichgültig ist, ob man den pr. Monoazofarbstoff, der zur Herstellung des Disazofarbstoffes dienen soll, in saurer oder in alkalischer Lösung gewinnt. Man kann deshalb auch das ganze Verfahren

vereinfachen und zu gleicher Zeit 2 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. des genannten Componenten einwirken lassen. Die pr. Monoazofarbstoffe der 1.8. Amidonaphtol. 5. slfs. sind rothe bis blaurothe Wollfarbstoffe von untergeordneter Bedeutung; durch den Eintritt eines zweiten Diazomolecüls werden sie zu blauschwarzfärbenden pr. Disazokörpern von ganz aussergewöhnlicher Farbstärke und gutem Egalisirungsvermögen.

Beispiel zur Darstellung von [b. Anilin-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 5. slfs. (OH. NH_2) [azo- b. Anilin]: 20 kg der in Pat. 62 289 beschriebenen 1.8. Amidon'ol. 5. slfs. und 10 kg calc. Soda werden in 500 l heissen Wassers gelöst. Nach dem Abkühlen giebt man 500 kg Eis hinzu und lässt dann unter beständigem Rühren eine Lösung von Diazobenzolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt ist aus 15,5 kg Anilin, 77,5 kg Salzsäure 30 $^0/_0$, 200 l Wasser, 300 kg Eis und einer 10$^0/_0$igen Lösung von 11,7 kg Nitrit. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist bei 0—10^0 innerhalb 12 Stunden beendet. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt von der roth gefärbten Mutterlauge, Monoazofarbstoffe enthaltend, ab, presst und trocknet.

Der erhaltene, feinst vermahlene Farbstoff ist ein dunkles, bronceglänzendes Pulver, welches in heissem Wasser sich reichlich mit blauer Farbe löst und Wolle im sauren Bade in dünnen Tönen schwärzlich blau, 2$^0/_0$ig: tief blauschwarz anfärbt.

Pat. 75 432, (C.): D. v. 1.5. Amidonaphtol. 3.7. dislfs. In einer beigegebenen Tabelle ist genannt die Combination: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. pr. 1.5. Amidonaphtol. 3.7. disulfosäure. NH_2. OH [azo- inact. b. p-Nitranilin]. —

Pat. 81 241, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. schwarzer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure. Zus. z. Pat. 71 199 (S. 279). Vom 24. April 1891; ausgelegt 18. Juli 1891; ertheilt 7. Mai 1895.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzer, einfacher und gemischter primärer Disazofarbstoffe aus der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure des Pat. 62 289, darin bestehend, dass man 1 Molecül dieser Säure:

1. statt mit den im Hauptpatent genannten Diazoverbindungen hier mit je 2 Molecülen der Diazoverbindung von p-Nitranilin, o-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure (COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5) oder Amidoindazol (Ber. 23, S. 3636) in alkalischer Lösung vereinigt, oder

2. nach dem Verfahren des Pat. 65 651

a) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin, p-Nitranilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, Acet-p-phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure (COOH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5), Amidoindazol (Ber. 23, S. 3636) oder α-Naphtylamin vereinigt und dann die hierbei entstehenden Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung mit je einem zweiten Molecül derselben Diazoverbindung combinirt, oder

b) zuerst in essigsaurer Lösung mit je 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin, p-Toluidin, α-Naphtylamin oder Acet-p-phenylendiamin und dann die hierbei entstehenden Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung mit mit je 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin-p-sulfosäure zusammenlegt, oder

c) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin-p-sulfosäure und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit je 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin, p-Toluidin, α-Naphtylamin oder Acet-p-phenylendiamin combinirt, oder

d) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von α-Naphtylamin vereinigt, oder

e) zuerst in essigsaurer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von α-Naphtylamin und dann den hierbei entstehenden Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung mit 1 Molecül der Diazoverbindung von Anilin zusammenlegt. (Bülow.)

Die Darstellung von n . NH_2 . OH . pr . Disazofarbstoffen aus der obigen 1 . 8 . Amidonaphtol . 5 . sulfosäure geschieht entweder von Anfang bis zu Ende in alkalischer Lösung, oder besser noch in der Weise, dass man zunächst durch Einwirkung von 1 Molecül einer Diazoverbindung auf 1 Molecül des Componenten in saurer Lösung einen Monoazofarbstoff als Zwischenproduct entstehen lässt und diesen durch Einwirkung eines zweiten Molecüls derselben oder einer anderen Diazoverbindung in alkalischer Lösung in einen Disazofarbstoff überführt. Die Einführung der ersten Diazoverbindung in saurer Lösung ist darum vortheilhafter, weil die Combination sich so durchaus einheitlich vollzieht und der entstehende Monoazofarbstoff sich mit einem zweiten Molecül Diazoverbindung nun alkalisch wiederum viel leichter combinirt als wenn er in alkalischer Lösung gebildet worden wäre, da ja beide nicht identisch, sondern structurisomer sind. Man erhält:

I. sauer combinirt:

$$\text{(Naphthalin-Formelbild: OH, } NH_2\text{; } -N{=}N.R\text{; } SO_3Na)$$

II. alkalisch combinirt:

$$\text{(Naphthalin-Formelbild: } NH_2\text{, OH; } -N{=}N.R\text{; } SO_3Na)$$

Man gewinnt isomere Disazofarbstoffe mit Hülfe der beiden Diazoverbindungen a und b, wenn man im einen Falle zuvörderst a sauer dann b alkalisch, im andern b sauer, dann a alkalisch in das Molecül der 1.8. Amidonaphtol. 5. sulfosäure einführt. Die entstandenen structurverschiedenen Disazofarbstoffe entsprechen den Formelbildern:

$$\text{b.n=n— (Naphthalin: OH, } NH_2\text{; } SO_3Na\text{) —n=n.a} \quad \text{und} \quad \text{a.n=n— (Naphthalin: OH, } NH_2\text{; } SO_3Na\text{) —n=n.b}$$

Die neuen Disazofarbstoffe schwanken in ihren Nüancen von bläulichem bis zu grünlichen und bräunlichem Schwarz, in ätzalkalischer Lösung zeigen sie alle eine schöne blaue Färbung. Bei den gemischten Disazofarbstoffen hat sich bisher die Regel erwiesen, dass, wenn eine der eingeführten Disazoverbindungen eine Sulfogruppe enthält, von den damit hergestellten isomeren Disazofarbstoffen derjenige der schwerer lösliche ist, welcher durch Einführung der Amidosulfosäure an erster Stelle in essigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung, und des Amins an zweiter Stelle in alkalischer Lösung entsteht.

Die zur Combination zu verwendende Amidonaphtolsulfosäure führt man zum Zwecke der Reinigung nach bekannten Methoden in das Kalksalz über und fällt aus der filtrirten Lösung die Sulfosäure durch Salzsäure aus. Im Kalkrückstand bleibt eine isomere Amidonaphtolsulfosäure, die zur Darstellung von n.pr. Disazofarbstoffen nicht gebraucht werden kann.

Beispiel: Gemischter (b) n. NH_2. OH (b′) Disazofarbstoff aus 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. Acet-p-phenylendiamin und 1 Mol. 1.8. Amidonaphtolmonosulfosäure:

[b. Sulfanilsäure-azo] n.pr. 1.8. Amidon'olsulfosäure NH_2. OH [azo-inact. b. Acet-p-ph'endiam].

20 kg 1.8. Amidonaphtolsulfosäure werden unter Zusatz von 19 kg krystallisirtem Natriumacetat in 600 l kochenden Wassers gelöst. Hierauf kühlt man unter beständigem Rühren ab, um eine möglichst feine Ausscheidung der sich bildenden kleinen Krystalle zu erzielen, giebt 600 kg

Eis hinzu und lässt dann eine Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt worden ist aus 17,4 kg sulfanilsaurem Natron (1 Mol. Krystallwasser enthaltend), 35 kg Salzsäure (30 % HCl) und 5,7 kg Natriumnitrit unter Zusatz der nöthigen Menge Wasser und Eis.

Nach 12stündigem Rühren ist die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet. Zu der blaurothen Lösung giebt man alsdann, nach Zusatz von 75 kg calcinirter Soda, eine aus 13 kg Acet-p-phenylendiamin, 25 kg Salzsäure (30 % HCl), 200 l Wasser, 200 kg Eis und 5,7 kg Nitrit bereitete Lösung von p-Diazoacetanilid.

Es entsteht eine violettschwarze, zähschleimige Flüssigkeit, welche man nach 12stündigem Rühren aufkocht und mit Kochsalz bis zur vollständigen Ausfällung des Disazofarbstoffes versetzt; bei 80° C. filtrirt man die rothe Mutterlauge ab, presst und trocknet den Rückstand.

Die Combination von p-Diazobenzolsulfosäure mit 1.8. Amidonaphtolsulfosäure vollzieht sich auch in salzsaurer Flüssigkeit. Man löst die Amidonaphtolsulfosäure mit heissem Wasser, unter Zusatz von Soda, kühlt ab und säuert mit Salzsäure an. Nach Zusatz der p-Diazobenzolsulfosäure wird 24 Stunden gerührt. Der in Form eines braunen, krystallinischen Niederschlages abgeschiedene Farbstoff geht durch Zufügen der Soda mit rothvioletter Farbe in Lösung und wird in der angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Der stellungsisomere Farbstoff:

[inact. b. Acet-p-ph'endiam-azo] n. pr. 1.8. Amidon'olsulfosäure. NH_2. OH
[azo- b. Sulfanilsäure]

unterscheidet sich von jenem durch sehr viel grössere Löslichkeit in salzhaltigem Wasser und dadurch, dass er durch Mineralsäuren aus wässrigen Lösungen nur unvollkommen als blauvioletter Niederschlag abgeschieden wird, während der erstere vollständig als grüner Niederschlag gefällt wird.

Pat. 84145, Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. — V. z. D. eines primären Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure. 10. Nov. 1894; 29. Oct. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder 2 Moleclüle p-Nitrodiazobenzol mit 1 Molecül $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure combinirt und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt, oder dass man 2 Molecüle diazotirtes Acetyl-p-phenylendiamin auf 1 Molecül $\beta_1 \beta_2$-Amidonaphtol-β_3-

sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Der nach Patentanspruch zu gewinnende pr. Disazofarbstoff geht hervor aus dem Zwischenkörper: [inact. b. p-Phenylendiam.-azo] n. pr. 2.3. Amido-n'ol. 6. sulfos.. NH_2. OH [azo- inact. b. p-Phenylendiamin]. Er besitzt seiner beiden freien NH_2-Gruppen wegen eine bedeutend gesteigerte Affinität zur Faser und gestattet überdies die weitere Tetrazotirung und darauf folgende Combination mit Aminen, Phenolen u. s. w., sowohl auf der Faser als auch in Substanz. Ihm kommt die Constitutionsformel

H
N — N . C_6H_4 . NH_2
—NH
—O
N — N . C_6H_4 . NH_2
H

zu, während die der entsprechenden Combination des Pat. 65 651 die folgende ist:

NH_2 . C_6H_4 — N —— O   NH — N . C_6H_4 . NH_2
HN—   —NH
SO_3Na SO_3Na.

Der trockene, metallisch glänzende Farbstoff löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser mit blaurother Farbe.

Pat. 84 390, (A.): [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Amidonaphtol. 3.6. disulfos.. NH_2. OH [azo- act. b. p-Phenylendiamin], Zwischenproduct zur Darstellung von (zw.) n. NH_2. OH. pr. (zw.) Farbst. der III. Fam. der symm. III. Ord. der Unterklasse, S. 307.

Pat. 86 814, Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. — V. z. D. eines primären Disazofarbstoffes aus p-Phenylendiamin und $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure. 16. Juni 1895; 1. Mai 1896.

Patentanspruch: V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder das nach den Angaben des englischen Pat. 515/94 aus 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure (Pat. 80 741) gebildete Product mit Schwefelalkalien reducirt oder das aus 2 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin und der vorgenannten Säure gebildete Combinationsproduct verseift.

Das V. z. D. des im Patentanspruch genannten Farbstoffes stimmt vollkommen überein mit demjenigen des Pat. 84 145 (cf. S. 283). Der Unterschied liegt in der Anwendung des primären Componenten. Hier tritt die im Pat. 80 741 zuerst beschriebene 1 . 8 . Amidonaphtol . 4 . 6 . disulfosäure in Reaction. Die entstandene Combination weicht in ihrer Constitution vollkommen ab von jener:

$NH_2 . C_6H_4 — N — O$ $NH — N . C_6H_4 . NH_2$

HN— —NH

SO_3Na

SO_3Na

steht aber in naher Verwandtschaft mit derjenigen der Farbstoffe des Pat. 65 651 (S. 276).

Der neue Farbstoff bildet im trockenen Zustande ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst; auf Zusatz von Mineralsäure wird die Farbsäure in rothvioletten Flocken niedergeschlagen. In Alkohol ist er schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit grünlichschwarzer Farbe, die beim Verdünnen erst indigoblau, dann rothviolett wird. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grünlischschwarz und lässt sich leicht auf der Faser diazotiren. Die Diazoverbindung sieht schwarz aus und liefert mit Aminen und Phenolen combinirt blaue bis schwarze Nüancen.

Zu demselben Farbstoff kann man noch auf anderem Wege gelangen, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel auseinandergesetzt worden ist.

Pat. 86 848, Leopold Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. Erzeugung von primären Disazofarbstoffen mit Hülfe der Amidonaphtole. 9. Aug. 1894; 30. April 1896.

Patentanspruch: V. zum Färben und Drucken von Baumwolle und Baumwollgeweben, darin bestehend, dass die mit $\alpha_1 \beta_3$- oder $\alpha_1 \beta_4$-Amidonaphtol (1 Mol.) in alkalischer Lösung imprägnirte Textilfaser mit p-Nitrodiazobenzol (2 Mol.) in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung behandelt wird.

Ebenso wie eine Anzahl von Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren zwei Diazogruppen in ihr Molecül aufzunehmen vermögen, so besitzen diese Eigenschaft auch einige unsulfurirte Amidonaphtole, besonders das δ-Amidonaphtol (1 . 7). Derartige Kuppelungen lassen sich nicht mit allen Diazoverbindungen bewerkstelligen, am besten immer noch mit Diazo-

p-nitranilin. Da nun aber der daraus entstehende Farbstoff ein unlöslicher Körper ist, so wurde ein Verfahren aufgesucht, um die Combination auf der Faser zu erzeugen.

Zum Beispiel: 1,6 kg (1 . 7) Amidonaphtol des Pat. 69 458 werden mit 0,85 kg Natronlauge (40^0 B.) in 100 l Wasser gelöst. Man giebt 5 kg Türkischrothöl hinzu, imprägnirt mit dieser Mischung die zu färbende Baumwolle, trocknet sie und bringt sie in ein Bad, das nach folgender Vorschrift bereitet ist:

2,8 kg p-Nitranilin werden mit 8 l heissem Wasser verrührt und dann 5 l Salzsäure (22^0 B.) hinzugegeben. Man versetzt mit 20 l kaltem Wasser und lässt auf 20^0 C. abkühlen. Dann werden 1,4 kg Nitrit eingetragen unter gleichzeitigem Zusatz von 20 kg Eis. Nach beendeter Diazotirung neutralisirt man mit 10 kg essigsaurem Natron oder 7 kg Soda die freie Mineralsäure und stellt das Ganze auf 400 l.

Wird die mit Amidonaphtol imprägnirte Faser in dieses Bad gebracht, so färbt sie sich nach kurzer Zeit tiefschwarz. Die Färbung ist vollständig wasch- und säureecht. Das Verfahren lässt sich auch zum Drucken von Baumwolle verwenden; man druckt die Diazoverbindung unter Zusatz eines Verdickungsmittels auf.

Nimmt man anstatt des 1 . 7 . Amidonaphtols das 1 . 6 . Amidonaphtol, so entsteht eine braunschwarze Färbung.

[inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr. 1 . 7 . (bez. 1 . 6 .) Amidonaphtol NH_2 . OH [azo- inact. b . p-Nitranilin].

Pat. 87024, (A.): [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . pr. 1 . 8 . Amidonaphtol. 4 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH [azo- act. b . p-Phenylendiamin], Zwischenproduct zur Darstellung von direct färbenden (zw) n . NH_2 . OH . pr. (zw) Farbstoffen. Vergl. weiter hinten: III. Familie: n . NH_2 . OH . pr. Disazoamidooxyazofarbstoffe III. Ordn. der Naphtalinreihe, S. 310. — 91 141, (A.): [act. b . p-Phenylendiaminsulfosäure-azo] n . pr. 2 . 3 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH [azo- act. b . p-Phenylendiaminsulfosäure]; Zwk., der zu gleichen Zwecken dient wie derjenige des vorhergehenden Patentes. —

Pat. 91 855, Kl. 22, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. V. z. D. schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$-(1 : 8-) Oxynaphtylaminmonosulfosäure. 24. Juli 1891; 30. März 1897.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzer, einfacher und gemischter, primärer Disazofarbstoffe aus der durch Verschmelzen der α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 40571 (S. 142) mit Alkalien entstehenden $\alpha_1 \alpha_4$-Oxynaphtylaminmonosulfosäure ($\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure), darin bestehend, dass man ein Molecül dieser Säure

a) mit zwei Molecülen der Diazoverbindung von Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, p-Xylidin, p-Anisidin, p-Nitranilin, Acet-p-Phenylendiamin, p-Amidosalicylsäure ($C_6H_3:COOH:OH:NH_2 = 1:2:5$), Amidoindazol oder a-Naphtylamin vereinigt, oder

b) zunächst mit einem Molecül der oben genannten Diazoverbindungen oder der Diazosulfanilsäure zu einem Monoazofarbstoff vereinigt und diesen alsdann durch Einwirkung eines zweiten Molecüls einer anderen der oben genannten Diazoverbindungen oder der Diazosulfanilsäure in einen Disazofarbstoff überführt. (Bülow.)

Zur Darstellung der 1.8. Oxynaphtylamin. 5. sulfosäure (1.8. Amidonaphtol. 4 sulfosäure) wird die 1. Naphtylamin. 4.8. disulfosäure S des Pat. 40571 mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an Aetzalkali unter Zusatz einer kleinen Menge Wasser bei 200—230° C. eine Stunde, bez. so lange verschmolzen, bis eine Probe, im Ueberschuss verdünnter Salzsäure gelöst, eine Zunahme an Oxynaphtylaminsulfosäure nicht mehr erkennen lässt. Die erkaltete Schmelze löst man in einem Ueberschuss von 3 %iger Salzsäure, vertreibt die Schwefligesäure durch Kochen und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt die 1.8. Amidon'ol. 4. sulfosäure in Form von hellgrauen Nadeln aus, deren wässrig-alkalische Lösung grüne Fluorescenz zeigt. Sie bildet direct in alkalischer, neutraler und selbst saurer Lösung Disazofarbstoffe. Handelt es sich um die Darstellung einheitlicher, gemischter, primärer Disazofarbstoffe, so muss die Einwirkung der zuerst angewandten äquimolecularen Menge Diazoverbindung so geleitet werden, dass der entstehende primäre Monoazofarbstoff vollkommen frei von Disazofarbstoff ist. Das geschieht, wenn die Reaktion bei Gegenwart einer genügend grossen Säuremenge erfolgt. Die Diazoverbindungen verhalten sich ihrer Natur nach verschieden; man muss danach durch Versuch die nöthige Menge freier Säure ermitteln. — Es ist eine charakteristische Eigenschaft der prim. Disazofarbstoffe der 1.8. Amidon'ol. 4. slfs., sich in schwach ätzalkalischem Wasser mit rein blauer Farbe zu lösen. Behandelt man Proben der Farbstoffflüssigkeit auf diese Weise, so erkennt man äusserst geringe Mengen Disazofarbstoff, wenn man die alkalische Flüssigkeit auf Fliesspapier giesst, durch eine im Kern des Farbfleckes auftretende Farbenveränderung nach blau hin, die sich oft noch deutlicher machen lässt, wenn man mit reinem Wasser auswäscht. Der Monoazofarbstoff hat keine Affinität zur Baumwollfaser, lässt sich also gut wegspülen, während die meisten Disazofarbstoffe eine geringe Neigung zum Anfärben zeigen, also theilweise haften bleiben.

Beispiel: I. [b. p-Toluidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. NH_2. OH. [azo-b. p-Toluidin].

15 kg 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. werden unter Zusatz von 46 kg calc. Soda in 400 l heissem Wasser gelöst; nach dem Abkühlen giebt man 400 kg Eis hinzu und lässt in die eiskalt gehaltene Lösung eine Lösung von p-Diazotoluolchlorid einlaufen, welche nach bekannter Methode dargestellt worden ist aus 13,4 kg p-Toluidin, 50 kg Salzsäure 30 %, 200 l Wasser, 300 kg Eis und 8,6 kg Natriumnitrit. — Zur Vollendung der Farbstoffbildung wird bei 0° C. 24 Stunden lang gerührt, dann kocht man auf und filtrirt den in salzhaltigem Wasser schwer löslichen Farbstoff von der rothgefärbten Mutterlauge ab. Er färbt Wolle blau.

II. [b. Sulfanilsäure-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. NH_2. OH [azo-b. p-Toluidin].

15 kg 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs. werden unter Zusatz von 29,5 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 l heissem Wasser gelöst, hierauf kühlt man unter Rühren ab und giebt 450 kg Eis hinzu. In diese essigsaure Flüssigkeit lässt man die aus 12,2 kg sulfanilsaurem Natron, 30 kg Salzsäure 30 % und 4,3 kg Natriumnitrit unter Zusatz der nöthigen Menge Wasser und Eis dargestellte Lösung von p-Diazobenzolsulfosäure einlaufen. Nach 12stündigem Rühren ist die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet. Zu der rothen Lösung fügt man 65 kg calcinirte Soda und dann eine aus 6,7 kg p-Toluidin wie oben erhaltene Lösung von p-Diazotoluolchlorid. Es entsteht eine violette Lösung, welche man nach 12stündigem Rühren mit Salzsäure ansäuert, dann auf 80° erwärmt, mit Kochsalz ausfällt und den Farbstoff von der rothgefärbten Mutterlauge durch Filtriren trennt. Er färbt Wolle grünlichblau. Kehrt man die Reihenfolge der einwirkenden Diazoverbindungen um, so erhält man einen stellungsisomeren, ähnlich färbenden pr. Disazofarbstoff. In beiden Fällen kann man die zweite Diazoverbindung, anstatt sie in alkalischer Lösung auf den pr. Monoazofarbstoff einwirken zu lassen, auch mit ihm in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung zusammenlegen.

Nimmt man in Beispiel II an Stelle des p-Toluidins die äquivalente Menge 1. Naphtylamin, so entsteht das

Palatinschwarz der (B.). Es ist das Natronsalz der von Bülow 1891 erfundenen Combination: [b. Sulfanilsäure-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 5. slfs. NH_2. OH [azo-n. 1. Naphtylamin].

II. Gattung: (I. 63). — Pat. 65 651, (C.); vergl. I. Gatt.; S. 276. — 70 393; vergl. I. Gatt.; S. 279. — 81 241; vergl. I. Gatt.; S. 280. —

Pat. 81 843, Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. v. primären Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure (H). Vierter Zusatz zum Pat. 65 651 (S. 276) vom 28. Febr 1891. Patentirt 11. Juli 1894; 11. Juni 1895.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 65 651 zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass an Stelle der früher genannten Diazoverbindungen hier die Diazoderivate der Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins und Xylidins verwendet werden;

2. die Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

a) die in saurer Lösung gebildeten Farbstoffe aus 1 Mol. $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. der Diazoderivate der Sulfosäuren der Dehydrothiotoluidine bez. Dehydrothioxylidine in alkalischer Lösung combinirt werden mit 1 Mol. der Diazoverbindungen von Anilin, o-Nitranilin, p-Nitranilin, β-Naphtylamin, Naphthionsäure, Benzidin-azo-Salicylsäure;

b) die in saurer Lösung gebildeten Combinationen aus 1 Mol. $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure H und den Diazoverbindungen von o-Nitranilin, m-Nitranilin, m-Nitrotoluidin in alkalischer Lösung combinirt werden mit 1 Mol. der Diazoderivate der Sulfosäuren der Dehydrothiotoluidine, Dehydrothioxylidine.

Es ist bemerkenswerth, dass die Diazoverbindungen von Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin etc. bei Gegenwart von wenig Mineralsäure mit der 1.8. Amidon'ol. 3.6. disulfosäure zum Monoazofarbstoff gekuppelt werden, damit der Diazorest sicher eingreife in diejenige Seite des Naphtalinkerns, in welcher sich die NH_2gruppe befindet. Ausserdem ist besonders hinzuweisen auf die stark nach grün hin neigende Nüance der Combinationen:

(b) n. NH_2. OH. pr. ind. Farbstoff: [b. Thiobase-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs. NH_2. OH. ind. combinirt zum pr. Disazofarbstoff mit der Diazoverbindung von

Anilin	färbt B'wolle	blaugrün	β-N'amin	färbt B'wolle	dunkelgrün
o-Nitranilin	„ „	grün	1.4.N'aminslfs.	„	dunkelgrün
m-Nitrotoluidin	„ „	blaugrün	[azo-Benz.-azo] Salic.		grün

Die stellungsisomeren Verbindungen erhält man, wenn man die Amidonaphtoldisulfosäure H zuerst in alkalischer Lösung mit einer der genannten Basen und zuletzt erst mit der Diazoverbindung der Thiobase combinirt. Die Farbnüancen werden nur wenig nach blau hin geändert.

Pat. 86 915, (A.): [act. b . p-Phenylendiaminsulfosäure-azo] n . pr. 1 . 8 . Amidonaphtol . 4 . sulfosäure NH_2 . OH [azo- act. b . p-Phenylendiamin], welches tetrazotirt und combinirt sym. pr . Disazofarbstoffe III. Ord. liefert (S. 307). — Zu ganz ähnlichen Zwecken wird verwandt das Zwischenproduct des Pat. 88 848: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . pr . 2 . 3 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH [act. b . p-Phenylendiaminsulfosäure] (S. 310). — 91 855; vergl. I. Gatt., S. 286. —

III. Gattung: (I. 63). — Pat. 70 393; vergl. I. und II. Gatt., S. 279. — 71 199; vergl. I. Gatt., S. 279. — 81 241; vergl. I. und II. Gatt., S. 280. — 91 855; vergl. I. und II. Gatt., S. 286. —

IV. Gattung: (I. 63). — Pat. 70 393; vergl. I., II. und III. Gatt., S. 279. — 91 855; vergl. I., II. und III. Gatt., S. 286. —

V. Gattung: (I. 63). — Pat. 65 651; vergl. I. und II. Gatt., S. 276. — 70 393; vergl. I., II., III. und IV. Gatt. — 81 241; vergl. I., II. und III. Gatt. — 81 843; vergl. II. Gatt., S. 289. — 91 855; vergl. I., II., III. und IV. Gatt. —

II. Ordnung: n . prim. Disazofarbstoffe II. Ord. (der Naphtalinreihe). (I. 50, 63.)

I. Familie: n . OH . pr. **Disazofarbstoffe II. Ord.** (**der Naphtalinreihe**) (I. 64).

I. Gattung: (I. 64). — Pat. 87 585 (S. 167); vergl. Pat. 80 464 und (b) n . OH . pr. (b) Fbst. S. 268. — 88 595, (B.); Benzidinfarbstoffe, zu erhalten nach der Oxydationsmethode. —

II. Gattung: (I. 64.) — Pat. 87 583; s. I. Gatt., S. 267. —

89 285, (M.): V. z. D. direct färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotropsäure. 11. Mai 1894; 30. Okt. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. der nachstehend aufgeführten, gemischten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung

Diamin (tetraz.) { Chromotropsäure + Diazoverbindung
R

für Wolle und Baumwolle, darin bestehend,

a) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffs — gebildet aus 1 Mol. Chromotropsäure und 1 Mol. Diazoverbindung, wie er nach Pat. 69 095

erhältlich ist — mit 1 Mol. Tetrazoverbindung combinirt und dann den so gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten kuppelungsfähigen Substanz vereinigt, oder

b) dass man 1 Mol. des nach Pat. 69 095 (S. 63) erhältlichen Monoazofarbstoffs vereinigt mit 1 Mol. des Zwischenkörpers, welcher gebildet wird durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten Substanz, oder

c) dass man auf den Tetrazofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. der Tetrazolösung mit 1 Mol. Chromotropsäure und 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten Substanz, 1 Mol. der Diazoverbindung einwirken lässt.

Soweit bei Herstellung nachfolgender Combinationen die aus Amidonaphtolsulfosäure G bez. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in den Pat. 57 857 bez. 70 201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Salicylsäure,	grau
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett bis schwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtolsulfosäure G,	grauviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H.	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	grauviolett -schwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Pat. 53 023),	grau
desgl.	Chromotropsäure⤙p-Nitranilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	graublau
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett bis schwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G.	grau
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙p-Amidosalicylsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	röthlichblau
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidoazobenzol (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	grau
desgl.	Chromotropsäure⤙1 . Naphtylamin (diaz.) Salicylsäure,	grüngrau
desgl.	Chromotropsäure⤙1 . Naphtylamin (diaz.) m-Toluylendiamin,	grauviolett

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure⤙1 . Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	grauviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙1 . Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	graublau
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) β-Naphtol,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolsulfosäure G,	röthlich blauschwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	graublau
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) Salicylsäure,	blauviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) β-Naphtol,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure (Pat. 53 023),	schwarzblau
desgl.	Chromotropsäure⤙Amidon'olslfs. G (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	schwarzblau
Tolidin +	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett bis schwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	graublau
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	röthlichblau
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	blaugrau
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙α-Naphtylamin (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) β-Naphtol,	violett

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	grauviolett
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	graublau
Dianisidin +	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙Anilin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	blau
desgl.	Chromotropsäure⤙α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolmonosulfosäure G,	röthlichblau
desgl.	Chromotropsäure⤙α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H,	röthlichblau
desgl.	Chromotropsäure⤙Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldisulfosäure H.	blau

Diejenigen Combinationen, welche als zweite Componente eine diazotirbare Amidoverbindung enthalten, liefern, auf der Faser weiter diazotirt, mit den gewöhnlichen Entwicklern violette bis tiefschwarze Nüancen, von vorzüglicher Seifenechtheit.

Pat. 88 391, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Trisazofarbstoffen mittels der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S. 1. Dez. 1893; 1. Sept. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. der nachstehend aufgeführten Trisazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung:

Diamin { Dioxynaphtalinsulfosäure S + Diazoverbindung
R

für Wolle und Baumwolle, darin bestehend,

a) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffes — gebildet aus 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. Diazoverbindung, wie er nach Pat. 54 116 (S. 62) bez. 73 551 erhältlich ist — combinirt mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung und dann den so gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten, kuppelungsfähigen Substanz vereinigt, oder

b) dass man 1 Mol. des Monoazofarbstoffes, wie er nach Pat. 54 116 bez. 73 551 erhältlich ist, mit 1 Mol. des durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten Substanz gebildeten Zwischenkörpers vereinigt, oder

c) dass man auf den Tetrazofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. der im Schema mit R bezeichneten Substanz, wie er z. B. nach Pat. 61 947 bez. 63 952 erhältlich ist, 1 Mol. der Diazoverbindung einwirken lässt.

Soweit bei Herstellung nachfolgender Combinationen die aus Amidonaphtolmonosulfosäure G bez. Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in Pat. 57 857 bez. 70 201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	grau bis schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + α-Naphtylamin (diaz.) Salicylsäure,	grauolive
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + α-Naphtylamin (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	blau
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + α-Naphtylamin (diaz.) α-Naphtylamin,	violett
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Anilin (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	grau bis schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Anilin (diaz.) β_1-Naphtol-β_4-slfs. F,	blau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + o-Toluidin (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	grauschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + o-Toluidin (diaz.) α-Naphtolmonoslfs. (Nev.-Winther),	blauviolett
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	grauschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	reinblau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure,	grau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrislfs. Pat. Nr. 56 058,	blau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Salicylsäure,	grauolive
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) α-Naphtolmonoslfs (Nev.-Winther),	violett
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	blau
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	grünblau
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	blau

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrislfs. (Pat. 56 058),	blau
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrislfs. (Pat. 56 058),	blau
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrislfs. (Pat. 56 058),	blau
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure,	grünlichgrau
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure,	graugrün
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure,	graugrün
m-Mononitrobenzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphthionsäure,	grauviolett
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolslfs. G,	grauschwarz
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonoslfs. G,	blau
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) 'Amidonaphtolmonoslfs. G,	blau
m-Mononitrobenzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtolmonoslfs. G,	rothgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	blaugrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Naphtoltrislfs. (Pat. 56 058).	lila

Primäre Disazofarbstoffe I. Ord. sind aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S des Pat. 67 829 nach den Verfahren der Pat. 73 170 (S. 264) und 81 573 (S. 270) gewonnen worden. Zu vorstehenden Combinationen gelangt man auf die drei verschiedenen, aber dasselbe Endresultat liefernden Methoden des Patentanspruches. Unter Zugrundelegung der rationellen Schreibweise wären die Bezeichnungen, aus denen man die jeweilige Bildungsweise der erstgenannten Combinationen ersieht, die folgenden:

a) [n. 1. N'amin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 4. slfs.. $(OH)_2$ {azo-Benzidin-azo} n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db;

b) n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs. NH_2. OH. db {azo-Benzidin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 4. slfs.. (OH_2) [azo-n. 1. N'amin];

c) {n. 1. N'amin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 4. slfs.. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db;

und dazu käme noch, als nicht genanntes Verfahren:

d) n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. NH_2 . OH . db [azo-Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. . $(OH)_2$ {azo-n . 1 . N'amin}.

Pat. 89 346, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. v. Trisazofarbstoffen mittelst der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure S. Zusatz zum Pat. 88 391 (S. 293); vom 1. December 1893. 6. Mai 1894; 30. Oktober 1896.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des im Patentanspruch des Pat. 88 391 geschützten Verfahrens nachfolgend aufgeführte, nach diesem dargestellte Combinationen.

Die Herstellung der Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonoslfs. S geschieht unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 54 116 (S. 62) bez. 73 551, soweit die aus Amidonaphtolslfs. G bez. Amidonaphtoldislfs. H dargestellten, in Pat. 57 857 bez. 70 201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung der durch diese Patente geschützten Verfahren.

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + o-Amidosalicyls. (diaz.) α-Naphtolmonoslfs. (Nev.-Winther),	violett
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + p-Amidosalicyls. (diaz.) α-Naphtolmonoslfs. (Nev.-Winther),	desgl.
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	grünlich-graublau
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Salicylsäure,	desgl.
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	desgl.
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Salicylsäure,	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	grünlich-graublau
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Salicylsäure,	desgl.
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	blau
Benzidin +	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Salicylsäure,	graugrün
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Naphthionsäure,	blaugrau
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtolmonoslfs. G,	grau
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	blaugrau

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. H,	trübblau
Tolidin +	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Salicylsäure,	grünlich-graublau
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Naphthionsäure,	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtolmonoslfs. G,	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. H,	desgl.
Dianisidin +	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.) Salicylsäure,	bläulich-graugrün
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Naphthionsäure,	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtolmonoslfs. G,	grünlich-graublau
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. H,	desgl.
Diphenetidin +	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Salicylsäure,	bläulich-graugrün
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Naphthionsäure,	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtolmonoslfs. G,	graublau
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	desgl.
desgl.	[Dioxynaphtalinslfs. S + p-Nitranilin (diaz.)] red. Amidonaphtoldislfs. H,	desgl.
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure,	grünlich olive
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.). Naphthionsäure,	blaugrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonoslfs. G,	grauviolett
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	röthlichblau
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure,	blau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz). Naphthionsäure,	blaugrau

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	blaugrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	blau
Dianisidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure,	grünblau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Naphthionsäure,	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonoslfs. G,	grauviolett
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023),	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	blau
Diphenetidin +	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Salicylsäure,	grünblau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Naphthionsäure,	graublau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtolmonoslfs. G,	desgl.
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtaldislfs. (Pat. 53023),	blau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H.	reinblau

Pat. 91 036, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. von Trisazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure. Zweiter Zusatz zu Pat. 88 391 (S. 293). Vom 1. Dez. 1893; 22. März 1895; 12. Febr. 1897.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des im Patentanspruch des Pat. 88 391 geschützten Verfahrens folgende nach diesem dargestellte Combinationen.

Die Herstellung der Monoazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinmonosulfosäure S geschieht unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 54 116 bez. 73 551; soweit die aus Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten, in Pat. 70 201 beschriebenen Zwischenkörper zur Verwendung kommen, unter Benutzung des durch dieses Patent geschützten Verfahrens. (Tab. S. 299.)

Pat. 91 894, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. direct färbender Polyazofarbstoffe aus Chromotrop-

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin,	röthlich grauschwarz
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	violett grauschwarz
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsr. (diaz.) m-Phenylendiamin,	bläulich grauschwarz
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsr. (diaz.) m-Toluylendiamin,	blauschwarz
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxyn'alinslfs. S + Amidon'oldislfs. H (diaz.) Amidonaphtoldislfs. H,	röthlichblau
Tolidin +	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin,	schwarz
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin,	desgl.
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsr. (diaz.) m-Phenylendiamin,	desgl.
desgl.	$\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. S + Naphthionsr. (diaz.) m-Toluylendiamin,	tiefschwarz

säure. Zusatz zu Pat. 89 285 (S. 290). Vom 11. Mai 1894; 2. März 1895; 8. April 1897.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des durch Patentanspruch 1 des Hauptpatentes 89 285 geschützten Verfahrens folgende nach diesem dargestellte Combinationen:

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure + Anilin (diaz.) Resorcin,	röthlichgrau
desgl.	Chromotropsäure + p-Nitranilin (diaz.) Resorcin,	grünlichgrau
desgl.	Chromotropsäure + Sulfanilsäure (diaz.) Resorcin,	grau
desgl.	Chromotropsäure + α-Naphtylamin (diaz.) Resorcin,	desgl.
desgl.	Chromotropsäure + Naphthionsäure (diaz.) Resorcin,	desgl.
desgl.	Chromotropsäure + Amidonaphtolslfs. G (diaz.) Resorcin,	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure + Amidonaphtolslfs. G (diaz.) Resorcin⤙Anilin,	schwarzblau

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Chromotropsäure + Anilin (diaz.) Resorcin,	bläulich-grauschwarz
desgl.	Chromotropsäure + p-Nitranilin (diaz.) Resorcin,	grauschwarz
desgl.	Chromotropsäure + Sulfanilsäure (diaz.) Resorcin,	desgl.
desgl.	Chromotropsäure + α-Naphtylamin (diaz.) Resorcin,	röthlich-grauschwarz
desgl.	Chromotropsäure + Naphthionsäure (diaz.) Resorcin,	grauschwarz
desgl.	Chromotropsäure + Amidonaphtolslfs. G (diaz.) Resorcin.	schwarz-violett

III. Gattung (I. 64).

Pat. 88 595, (B.); Darstellung von complicirten Benzidincombinationen. Farbstoffe dieser Gattung sind zwar im Pat. nicht spec. genannt, indessen doch angedeutet worden.

IV. Gattung (I. 64).

Pat. 88 391; s. II. Gatt., S. 293. — 89 285; s. II. Gatt., S. 290. — 89 346; s. II. Gatt., S. 296. — 91 036; s. II. Gatt., S. 298. — 91 894; s. II. Gatt., S. 298. —

Repräsentanten der II. Familie der n . NH_2 . pr . Disazofarbstoffe II. Ordnung (der Naphtalinreihe) fehlen (I. 64. 65).

III. Familie: n . NH_2 . OH . pr . **Disazoamidooxyazofarbstoffe III. Ord.** (der **Naphtalinreihe**) (I. 64. 65).

I. Gattung (I. 65).

Pat. 65 651; vergl. I. Ord., III. Fam., I. Gatt.: (b) . n . NH_2 . OH . pr . (b) Farbst. S. 276. — 70 393; desgleichen (S. 279).

II. Gattung (I. 65).

Pat. 66 351, Kl. 22, Leop. Cassella & Co., Frankfurt a/M. V. z. D. von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldislfs. — Zusatz zu Pat. 65 651. Vom 7. Juni 1891 ab; ausgelegt 14. Juli 1892; ertheilt 23. Nov. 1892.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 65 651, darin bestehend, dass der aus p-Nitrodiazobenzol und Amidonaphtoldisulfosäure (H) in saurer Lösung gebildete Farbstoff statt mit $^1/_2$ Aequivalent

Tetrazodiphenyl, hier mit einem Aequivalent Tetrazodiphenyl zu einem Zwischenkörper vereinigt und dieser weiter combinirt wird mit einem Aequivalent: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Dimethyl-m-phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, Dioxynaphtalin (2. 7), α-Naphtylamin, Aethoxy-α-naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtolslfs. (Schäffer), β-Naphtolmonoslfs. (F), α-Naphtol-α-monoslfs., β-Naphtol-δ-dislfs. (Pat. 44 079), α-Naphtoldislfs. S, α-Naphtylaminslfs. (Piria), β-Naphtylaminmonoslfs. F, β-Naphtylamin-β-sulfos. (Brönner), α-Naphtylamindislfs. (Pat. 27 346, S. 209), γ-Amidonaphtolslfs. (sauer), γ-Amidonaphtolslfs. (alkalisch), Amidonaphtoldislfs. H, Chrysoïdin, Bismarckbraun, β-Naphtol-γ-dislfs. (G);

2. die Abänderung in dem Verfahren des Anspruches 1, darin bestehend, dass an Stelle von Tetrazodiphenyl das Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxydiphenyl verwandt, und die Zwischenkörper mit Phenol combinirt werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist das vorstehende Cassella'sche Patent, weil einzelne Combinationen ungebeizte Baumwolle grün zu färben im Stande sind, wie die verschiedenen Diamingrünmarken des Handels zeigen.

Diamingrün B: (C.), Vert Diamine B: (M. Ly.) ist das 1891 von Hoffmann & Daimler hergestellte Natriumsalz der Combination ([inact. b. p-Nitranilin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. OH. NH_2 {azo-Benzidin-azo}) b. Salicyls.. OH. — Es wird gewonnen, indem man 13,8 kg p-Nitranilin in salzsaurer Lösung diazotirt und mit einer neutralen oder angesäuerten Lösung von 32 kg Amidonaphtoldisulfosäure H kuppelt. Nach beendeter Combination macht man sodaalkalisch und setzt unter guter Kühlung eine Lösung von 18,4 kg tetrazotirtem Benzidin hinzu. Der Zwischenkörper [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. OH. NH_2 {azo-Benzidin. n = n} fällt in der alkalischen Flüssigkeit sofort als schwarzer Niederschlag aus. Nach kurzem Rühren lässt man eine schwach ätzalkalische Lösung von 15 kg salicylsaurem Natron einfliessen, erwärmt nach einigen Stunden und salzt event. die Combination vollends aus.

Diamingrün ist ein schwarzes, in Wasser mit dunkelgrüner Farbe lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauschwarzen Niederschlag, Natronlauge macht sie etwas gelber. Es ist in Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich, Verdünnen erzeugt schwarze Fällung. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Seifenbade grün angefärbt. — Sch.-Jul. III. 268; Handb. 618; Friedl. III. 676; Lefèvre 287, 395, 413, 470; Pat. 71 301; Amer. Pat. 480 326; Engl. Pat. 15 725/91; Franz. Pat. 201 770.

Pat. 71 302, (C.); 3. Zusatz z. Pat. 65 651. Es sind beansprucht worden Farbst. der allgemeinen Formel: [b. A.-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. NH₂. OH. {[azo-p-Diamin-azo] R}, wo R irgend welche Amine und Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren bedeuten soll. — 81 843; vergl. I. Ord., III. Fam., II. und V. Gatt., S. 289. — 84 659, (A.); nicht genannt, aber möglich als Zwischenkörper, z. B.: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. NH₂. OH. {[azo-p-Phenylendiamin-azo] n. 2. Naphtol. OH}. s. u. — 91 817, (G.) „Diamidfarbstoffe“; vergl. n. OH (a. m. a) n. OH. Farbst. (I. 106), weiterhin sind im Pat. genannt Verbindungen der Formel: [inact. b. p-Nitranilin-azo] n. pr. „H-säure“. NH₂. OH. {[azo-A.-m-A.-azo] R}, wo R einen beliebigen Componenten bedeutet. —

III. Gattung (I. 65).

Pat. 65 651; s. I. Ord., III. Fam., I. Gatt., S. 276. — 70 393; desgl.

IV. Gattung (I. 65).

Pat. 71 302; s. o. II. Gatt.: [n. A.-azo] n. pr. „H-Säure“. NH₂. OH. {[azo-p-Diamin-azo] R}. — 84 546, (Bi.); die im Pat. genannten Combinationen könnten auch vielleicht hierher zu setzen sein, wenn man die Darstellungsweise den Anforderungen der Gattung gemäss abänderte. —

Pat. 84 659, (A.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen aus dem primären Disazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und Amidonaphtoldisulfosäure H. 2. Juni 1895; 13. Dez. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus der Diazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes:

$$H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N \quad \overset{HO\;\;NH_2}{C_{10}H_2} \quad N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2$$
$$HO_3S \qquad\qquad SO_3H,$$

darin bestehend, dass man dieselbe mit Phenolen, Aminen und Amidophenolen combinirt;

2. als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der vorstehend erwähnten Diazoverbindung und ein Mol. Toluylendiamin, beziehungsweise β-Naphtol.

Im Pat. 84 390 (S. 307) sind prim. Disazofarbstoffe III. Ord. beschrieben, die sich von der Tetrazoverbindung des obigen Körpers ableiten. Er lässt sich aber auch schrittweise diazotiren, so dass es also gelingt, durch Einwirkung von 1 Mol. Nitrit zunächst nur eine der Amidogruppen in den p-Phenylendiaminresten zu diazotiren. Die erhaltene Diazoverbindung vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu Combinationen, welche sich durch ihre Färbeintensität auszeichnen. Dieselbe ist zurückzuführen auf die in der Diazoverbindung vorhandene freie Amidogruppe.

28 kg des Farbkörpers: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs.. NH_2. OH [azo-act. b. p-Ph'endiam.] werden in salzsaurer Lösung mittelst 3,5 kg Nitrit diazotirt. Die dunkelblaue Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als dunkler Niederschlag aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle in grauen, bei stärkeren Färbungen in schwarzen Tönen an. Die wässrige Lösung ist schwärzlich blau.

Verwendet man β-Naphtol anstatt m-Diamin, so färbt die Combination Baumwolle bläulichschwarz.

III. Ordnung: n-Primäre Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Naphtalinreihe) I. 50, 66.

I. Unterordnung: n-Prim. symm. Disazofarbstoffe III. Ord. (der Naphtalinreihe) I. 66.

I. Familie: n. OH. pr. **symm. Disazooxyfarbstoffe III. Ord.** (der **Naphtalinreihe**) (I. 66).

I. Gattung (I. 66).

II. Gattung (I. 66).

Pat. 87 583; vergl. (b) n. OH. pr. (b) Farbst. S. 267. — 89 285; s. (b) n. OH. pr. (zw.) Farbst. II. Ord. S. 290. —

III. Gattung (I. 66).

Pat. 86 199, (A.): V. z. D. direct färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen. — Zus. zu Pat. 84 390. Vom 21. Febr. 1895; 23. März 1895; 18. März 1896.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 84 390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden

Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:

$$\begin{array}{c} \quad\quad OH \;\; HO \\ H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,n{=}n \;\; \diagdown\!\!\text{(Naphtalinkern)}\!\!\diagup \;\; n{=}n\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ HO_3S \qquad\qquad SO_3H \end{array}$$

gekennzeichneten Productes verwendet und dieselbe mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen combinirt;

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. Toluylendiamin bez. β-Naphtol.

Es hat sich gezeigt, dass, ganz allgemein, die aus gewissen primären Naphtalincomponenten mittelst p-Nitranilin oder Acet-p-phenylendiamin zu erhaltenden primären Disazofarbstoffe der Naphtalinreihe der allgemeinen Constitutionsformel:

$$[NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,n{=}n]\,C_{10}H_{4-x}\,.\,X\,.\,Y\,.\,(SO_3H)_x\,[n{=}n\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2]$$

durch Tetrazotiren und darauf folgende Combination mit m-Toluylendiamin oder β-Naphtol in echte und sehr werthvolle, intensiv färbende Combinationen übergeführt werden können, deren vorzügliche Eigenschaften auf jene Atomgruppirung zurückzuführen sind.

Beispiel: 14 kg der Combination: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$ [azo-act. b. p-Phenylendiamin] werden mittelst 3,5 kg Nitrit in saurer Lösung in die Tetrazoverbindung {[n = n. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$ [azo-p-Phenylendiamin. n = n]} übergeführt. Ihre dunkelblau gefärbte Lösung lässt man nach längerem Rühren einlaufen in die stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin. Der sich schnell bildende Farbstoff scheidet sich zum Theil ab. Nach 6stündigem Rühren wärmt man auf und schlägt ihn durch Kochsalz nieder. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im Salz- oder Seifenbade grünlichschwarze Töne.

Nimmt man zur Combination 2 N'ol, so färbt das Product:

n. 2. N'ol. OH {[azo-p-Ph'endiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs. $(OH)_2$ [azo-p-Ph'endiamin-azo]} n. 2. N'ol. OH

ungebeizte Baumwolle schwärzlich grünblau.

Denselben Farbstoff könnte man noch auf einem andern Wege gewinnen. Man combinirt Diazoacet-p-phenylendiamin mit 2. N'ol oder m-Ph'endiamin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt 2 Mol.

der Diazoverbindung gleichzeitig oder nacheinander mit 1 Mol. n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . disulfosäure. Dieser Vorgang wäre auszudrücken durch die neue Bezeichnung: { n . 2 . N'ol . OH [azo-p-Ph'endiam-azo] } n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$ { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . 2 . N'ol . OH } bez.: { n . 2 . N'ol . OH [azo-p-Ph'endiam-azo] } n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$ ([azo-p-Ph'endiam-azo] n . 2 . N'ol . OH).

Und endlich führen noch zwei andere Wege zum gleichen Endresultat! Man combinirt 1 Mol. Diazoacetanilid mit 1 Mol. n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs., spaltet die Acetgruppe ab und diazotirt in saurer Lösung mit 1 Mol. Nitrit. Es entsteht die Diazoverbindung:

{ [n = n . p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$ },

und daraus durch Kuppelung mit 1 Mol. 2 . N'ol:

n . 2 . N'ol . OH { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . disulfosäure $(OH)_2$ }.

Diesen Körper kann man nun:

a) entweder mit dem Zwischenproduct aus p-Ph'endiam und 2 . N'ol: (n = n . p-Ph'endiam-azo-2 . N'ol . OH) combiniren und erhält dann:

n . 2 . N'ol . OH { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$ } (azo-p-Phendiam-azo-2 . N'ol . OH) oder

b) zunächst mit Diazoacetanilid. Dann spaltet man die Acetgruppe ab und diazotirt, wodurch man zum Diazotrisazokörper

[n . 2 . N'ol . OH { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. $(OH)_2$ } (azo-p-Ph'endiam . n = n)]

gelangt, der in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol. 2 . N'ol zusammengelegt endlich genau dasselbe Product liefert, wie es nach den anderen Methoden entstand. Nur ist die Klammerung, adäquat der Darstellung, eine andere:

[n . 2 . N'ol . OH { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. (OH) } (azo-p-Ph'endiam-azo)] n . 2 . N'ol . OH.

Pat. 87 583; vergl. (b) n . OH . pr . (b) Farbst. I. Ord. S. 267.

II. Familie: n . NH_2 . pr . symm. Disazoamidofarbstoffe III. Ord. (der Naphtalinreihe) (I. 66).

Inzwischen bekannt geworden: Pat. 87 023, (A.): V. z. D. direct färbender Polyazofarbstoffe aus primären Disazofarbstoffen. — Dritter Zus. z. Pat. 84 390. Vom 21. Febr. 1895; ausgelegt 23. März 1895; ertheilt 11. Mai 1896.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 84 390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden

Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:

$$\begin{array}{c} H_2N\ \ NH_2 \\ H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,N=N \quad | \quad | \quad N=N\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 \\ \text{(Naphthalinkern)} \\ HO_3S \qquad\qquad SO_3H \end{array}$$

gekennzeichneten Productes verwendet und dieselbe mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. m-Toluylendiamin bez. β-Naphtol.

62 kg des nach Pat. 63 507 durch Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolchlorid und 1 Mol. 1 . 8 . Naphtylendiamin . 3 . 6 . dislfs. in essigsaurer Lösung erhaltenen Disazofarbstoffes werden in Soda gelöst und mit 50 kg Schwefelnatrium bei 40 bis 50° C. reducirt. Man salzt aus und trocknet. In Bezug auf die Formel verweise ich auf das Allgemeine der Einleitung. Man tetrazotirt 14 kg des Diamidodisazofarbstoffes und kuppelt mit 6,1 kg m-Toluylendiamin in alkalischer Lösung.

b . pr . m-Tol'endiam . $(NH_2)_2$ { [azo-p-Ph'endiam-azo] n . pr . 1 . 8 . N'ylendiam . 3 . 6 . disulfosäure . $(NH_2)_2$ [azo-p-Ph'endiam-azo] } b . pr . m-Tol'endiam . $(NH_2)_2$ färbt schwarze Töne.

n . 2 . N'ol . OH { [azo - p - Ph'endiam - azo] n . pr . 1 . 8 . N'ylendiam . 3 . 6 . dislfs. $(HN_2)_2$ [azo-p-Ph'endiam-azo] } n . 2 . N'ol . OH färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau. — Vergl. Zwischenkörper: II. Kl., II. Unterkl., I. Ord., II. Fam., S. 284.

III. Familie: n . NH_2 . OH . pr . symm. Disazoamidooxyfarbstoffe III. Ord. (der Naphtalinreihe) (I. 67).

I. Gattung (I. 67).

Pat. 65 651; vergl. (b) n . NH_2 . OH . (b) Fbst. I. Ord., S. 276. { [b . Anilin-azo] b . Anilin-azo } n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH { azo-b . Anilin [azo-b . Anilin] }. —

II. Gattung (I. 67).

Pat. 71 302, (C.): { [b . Anilinsulfosäure-azo] b . Anilin-azo } n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH { azo-Benzidin-azo] R }. —

III. Gattung (I. 67).

Pat. 84 390, (A.); V. z. D. von Polyazofarbstoffen aus dem primären Disazofarbstoff aus p-Phenylendiamin und Amidonaphtolsulfosäure H. — 21. Febr. 1895; 9. Nov. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus der Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes

HO NH_2
$H_2N . C_6H_4 . N{=}N$ — $N{=}N . C_6H_4 . NH_2$
HO_3S — SO_3H,

darin bestehend, dass man dieselbe mit Phenolen, Aminen und Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. Toluylendiamin bez. β-Naphtol.

Man erhält den primären Disazofarbstoff: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. NH_2 . OH [azo-act. b . p-Phenylendiam] aus der entsprechenden inact. Nitroverbindung durch Reduction mittelst Na_2S, oder aus der Diacetylverbindung durch Verseifung mittelst Alkalien oder Säuren. Er löst sich in Wasser mit indigoblauer, in conc. Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe, welche beim Verdünnen in Blau übergeht; bei noch stärkerem Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Die Combination färbt Baumwolle schwarzgrün. Sie lässt sich durch Behandeln mit Nitrit leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, welche mit 2 Mol. m-Toluylendiamin, alkalisch gekuppelt, einen Farbstoff liefert, der sich leicht in Wasser löst und Baumwolle intensiv schwarz färbt. Die entsprechende 2 . Naphtolcombination färbt blauschwarz.

Pat. 84 659; vergl. (n) n . NH_2 . OH . pr . (zw.) Fbst. II. Ord., III. Fam., IV. Gatt., S. 302. —

Pat. 86 915, (A.): V. z. D. von direct färbenden Polyazofarbstoffen aus primären Disazofarbstoffen. — Zweiter Zusatz zu Pat. 84 390, s. o. Vom 21. Febr. 1895; ausgelegt 11. April 1895; ertheilt 7. Mai 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 84 390 bez. des Pat. 86 199, (S. 303), darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:

$$H_2N.(HO_3S).C_6H_3.n{=}n-C_{10}H_3(OH)(NH_2)(SO_3H)-n{=}n.C_6H_4.NH_2$$

gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Zunächst ist zu bemerken, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die obige Constitutionsformel in die Hydrazonformel umgeändert werden muss. Ganz ohne Rücksicht auf diese Frage ist aber die Darstellung des Disazokörpers selbst zu besprechen, da gerade hier die Versuchsbedingungen einer genaueren im Patent nicht gegebenen Erörterung bedürfen.

Bei keinem der sonst bekannten primären Componenten ist nämlich die Tendenz, Disazofarbstoffe zu bilden, so ausgeprägt, wie bei der 1.8. Amidon'ol. 4. slfs. Bei alkalischer Kuppelung entstehen stets neben dem Monoazofarbstoff nicht unbeträchtliche Mengen Disazofarbstoff, und dasselbe ist der Fall, wenn man in essigsaurer Lösung combinirt. Ja sogar in schwach salzsaurer Lösung ist diese Nebenreaction nicht ganz zu vermeiden. Das hat nun natürlich nichts zu sagen, wenn es sich um Disazofarbstoffe handelt, in denen die beiden eintretenden Diazomoleciile unter sich übereinstimmen. Ganz etwas anderes ist es dagegen, wenn sie, wie oben, von einander verschieden sind. Man muss deshalb zuerst unter allen Umständen einen reinen Monoazofarbstoff von ganz bestimmter Constitution darstellen, und das gelingt nur, wenn man in 5- oder mehrprocentig salzsaurer Lösung arbeitet. In diesem Falle tritt die Diazogruppe ausschliesslich in die Orthostellung zur Amidogruppe. Daraus folgt, dass der durch obige Formel gekennzeichnete Körper nur erhalten werden kann, wenn man zunächst die Combination

$$C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3H)-n{=}n.C_6H_4.\text{-(inact. Gruppe)}$$

herstellt und auf sie in alkalischer Lösung 1 Mol. der Diazoverbindung der p-Phenylendiaminslfs. einwirken lässt.

Würde man umgekehrt verfahren, d. h. die letztgenannte Diazoverbindung zuerst in salzsaurer Lösung einwirken lassen, und dann in

alkalischer Lösung die erste, so entstände der folgende stellungsisomere Körper:

$$NH_2 . C_6H_4 . n = n - C_{10}H_3(OH)(NH_2)(SO_3H) - n = n . C_6H_3(NH_2)(SO_3H)$$

welcher tetrazotirt und mit 2 Mol. m-Phenylendiamin combinirt, einen Farbstoff liefern müsste, der verschieden ist von dem im Patentanspruch genannten.

Die Bildungsmöglichkeiten des (act. b) n . NH_2 . OH . pr . (act. b) Farbst. des Pat. 86 915 sind charakterisirt durch die folgenden rationellen Ausdrücke:

1a) [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH ⟶ 1b) [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH [azo-act. p-Phenylendiaminslfs. . NH_2] ⟶ 1c) [act. b . NH_2 . p-Phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH [azo-act. b . p-Phenylendiaminslfs. NH_2] oder aber

2a) [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH, daraus

2b) [inact. b . Acet-p-phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH [azo-act. b . p-Ph'endiaminslfs. . NH_2], und daraus dann

2c) [act. b . NH_2 . p - Phenylendiamin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH [azo-act. b . p-Ph'endiaminslfs. . NH_2].

Beispiel: 14 kg des unter 1 oder 2c gekennzeichneten Productes werden in salzsaurer Lösung mittelst 3,5 kg Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt. Ihre dunkelblaue Lösung lässt man in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 6,1 kg m-Toluylendiamin einlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort und scheidet sich grösstentheils als dunkler Niederschlag ab. Er stellt getrocknet ein metallisch glänzendes Pulver dar, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich ist. Aus rein wässriger Lösung wird er durch Alkalien, ohne Farbenumschlag, theilweise gefällt; Mineralsäuren schlagen die Farbsäure vollständig in braunen Flocken nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn violett-grau-schwarz, die Lösung wird beim Verdünnen zuerst violett, dann fallen roth-braune Flocken (Sulfat?) aus. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im Seifen- oder Salzbade intensiv schwarze Töne von bemerkenswerther Echtheit.

Man kann den symm. Disazofarbstoff I. Ord. auch noch nach den oben näher gekennzeichneten Methoden gewinnen, die an sich unabhängig vom Pat. 86 915, (S. 307), wären.

Pat. 87 024, (A.): V. z. D. direct färbender Polyazofarbstoffe aus prim. Disazofarbstoffen. — Vierter Zusatz zu Pat. 84 390 (S. 307) vom 21. Febr. 1895; 16. Juni 1895; 11. Mai 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 84 390 darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des Productes nachstehender Constitutionsformel:

$$H_2N.C_6H_4.N{=}N \quad \underset{HO_3S}{} \overset{HO\ NH_2}{C_{10}H_2} \underset{SO_3H}{} \quad N{=}N.C_6H_4.NH_2$$

mit 2 Mol. m-Toluylendiamin, bez. β-Naphtol combinirt.

Diese Diamidobase erhält man durch alkal. Combination von 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol und 1 Mol. der Amidonaphtoldislfs. des Pat. 80 741 und nachfolgende Reduction mit Schwefelnatrium, oder aber vermittelst 2 Mol. diazotirtem Acet-p-phenylendiamin und 1 Mol. der vorgenannten Säure und nachfolgende Verseifung, wie dies in Pat. 86 814 (S. 284) beschrieben worden ist. Man kann aber auch auf den pr. Monoazofarbst.: [inact. b. p-Nitr-anilin] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 4.6. dislfs.. NH_2. OH 1 Mol. Diazoacetanilid einwirken lassen, dann alkalisch reduciren und nun verseifen, oder aber [inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 4.6. dislfs.. NH_2. OH mit einem Mol. Diazo-p-nitrobenzol kuppeln und nun ebenso verfahren.

Das Combinationsproduct III. Ord. mit m-Toluylendiamin bildet ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das sich in heissem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in tiefschwarzen Tönen anfärbt.

n. 2. N'ol. OH {[azo-p-Ph'endiamin-azo] n. pr. 1.8. Amidon'ol. 4.6. dislfs.. NH_2. OH. [azo-p-Ph'endiamin-azo]} n. 2. N'ol. OH, auf entsprechende Weise erhalten, färbt Baumwolle schwarzblau.

Pat. 88 848, (A.): V. z. D. v. direct färbenden Polyazofarbstoffen aus prim. Disazofarbstoffen. — Fünfter Zusatz zum Pat. 84 390 (S. 307) vom 21. Febr. 1895; 11. April 1895; 23. Sept. 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 84 390 und dessen Zusätzen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:

$$N{=}N.C_6H_4.NH_2$$

$$HO_3S \quad NH_2 \quad OH$$

$$N{=}N.C_6H_3{<}^{SO_3H}_{NH_2}$$

gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

In allen Einzelheiten ist zu verweisen auf das, was bei dem ähnlichen Pat. 86 915 (S. 207) gesagt worden ist. Das im Patentanspruch genannte Combinationsproduct:

b. pr. m-Tol'endiam $(NH_2)_2$ { [azo-p-Ph'endiam-azo] n. pr. 2.3. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. [azo-p-Ph'endiaminslfs-azo] } b. pr. m-Tol'endiam. $(NH_2)_2$

ist ein metallisch glänzendes Pulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser nicht gerade leicht mit blauer Farbe löslich ist. Durch Alkalien wird der Farbstoff aus seiner Lösung ohne Farbenumschlag theilweise, durch Mineralsäure vollständig in schwarzblauen Flocken gefällt. In conc. Schwefelsäure löst er sich grünblau, beim Verdünnen violettblau werdend, dann fallen braunviolette Flocken aus. Ungebeizte Baumwolle wird blauschwarz angefärbt.

Pat. 91 141, (A.): V. z. D. v. Polyazofarbstoffen aus prim. Disazofarbstoffen. — Sechster Zusatz zu Pat. 84 390 (S. 307) vom 21. Febr. 1895; 11. April 1895; 18. Febr. 1897.

Patentanspruch: Neuerung i. d. V. des Pat. 84 390 und dessen Zusätzen darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:

$$N{=}N.C_6H_4{<}^{SO_3H}_{NH_2}$$

$$HO_3S \quad NH_2 \quad OH$$

$$N{=}N.C_6H_3{<}^{SO_3H}_{NH_2}$$

gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Da die angewandte 2.3. Amidonaphtol. 6. slfs. unsymmetrisch constituirt ist, die eintretenden Azogruppen aber gleich sind, so kann man auf recht verschiedenen Wegen zu jenem prim. Diamido-disazokörper gelangen,

und zwar durch Combination der Diazoverbindungen von 1) 2 Mol. p-Nitrodiazobenzolslfs., eins sauer, das andere alkalisch combinirt; dann alkalisch reducirt; — 2) 2 Mol. p-Diazoanilin-o-slfs., desgleichen; — 3) 2 Mol. p-Diazoacetanilidslfs., desgl., dann verseifen; — 4) 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolslfs. in saurer, 1 Mol. p-Diazoanilin-o-slfs. in alkalischer Lösung, dann reduciren; — 5) 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolslfs. in sauer und 1 Mol. Diazoacetanilidslfs. in alkalischer Lösung, dann reducirt und verseift; — 6) 1 Mol. p-Diazoacetanilidslfs. in saurer, 1 Mol. p-Nitrodiazobenzolslfs. in alkalischer Lösung, dann reduciren und verseifen; — 7) 1 Mol. Diazoacetanilidslfs. in sauer und 1 Mol. p-Diazoanilin-o-slfs. in alkalischer Lösung, dann verseifen.

Dass man zu der im Patentanspruch genannten Combination b . pr . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-p-Phenylendiaminslfs.-azo] n . pr . 2 . 3 . Amidon'ol . 6 . slfs. [azo-p-Phenylendiaminslfs.-azo] b . pr . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$ ausser auf dem patentirten Wege auch noch durch eine ganze Reihe anderer Verfahren gelangen kann, liegt auf der Hand. Z. B. durch Einwirkung von 2 Mol. des Zwischenkörpers [n = n . p-Phenylendiaminslfs.-azo] b . pr . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$ auf die Amidon'olslfs., oder indem man zuerst 1 Mol. auf letztere in saurer Lösung einwirken lässt, dann 1 Mol. p-Diazoacetanilidslfs., nun verseift, dann diazotirt und mit 1 Mol. m-Toluylendiamin kuppelt u. s. w.

Der neue Farbstoff ist ein metallisch glänzendes, in heissem Wasser mit blauer Farbe nicht ganz leicht lösliches Pulver. Mineralsäuren fällen aus der wässrigen Lösung die Farbsäure in blauschwarzen Flocken, Alkalien die Salze zum grössten Theil ohne Farbenumschlag aus. Er löst sich in conc. Schwefelsäure grünblau, beim Verdünnen wird die Lösung erst violettblau, dann fallen braunviolette Flocken aus. Ungebeizte Baumwolle wird im Salz- oder Seifenbade intensiv blauschwarz gefärbt.

III. Ordnung: n . Primäre Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Naphtalinreihe) (I. 66).

II. Unterordnung: n . Prim. unsymm. Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Naphtalinreihe) (I. 50, 67).

I. Familie: n . OH . pr . unsymm. Disazofarbstoffe III. Ordnung (der Naphtalinreihe) (I. 67).

Seit Abfassung der „Systematik" sind von dieser Familie bekannt geworden

II. und *V. Gattung:* (vergl. II. Gatt. der III. Familie I. 68): —

Pat. 84 292, (M.): V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen mittelst α_1 α_4-Dioxynaphtalinslfs. 28. Aug. 1894; 14. Dec. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung

Diamin { α_1 α_4-Dioxynaphtalinmono- bez. -disulfosäure [Diazoverbindung]
{ m-Diamin [Diazoverbindung],

darin bestehend, dass man

a) die aus 1 Mol. Tetrazoverbindung und 1 Mol. Azofarbstoff — letzterer erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Diazoverbindung auf 1 Mol. Chromotropsäure bez. nach dem Verfahren der Pat. 54 116 (S. 62) oder 73 551 auf 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S — gebildeten Zwischenkörper mit 1 Mol. eines Chrysoïdins oder dessen Sulfo- oder Carbonsäuren vereinigt, oder dass man

b) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. eines Azofarbstoffes, dieser erhalten aus 1 Mol. Diazoverbindung und 1 Mol. Chromotropsäure bez. nach dem Verfahren der Pat. 54 116 bez. 73 551, 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt, oder dass man

c) den Azofarbstoff, gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und 1 Mol. m-Diamin mit 2 Mol. Diazoverbindung vereinigt, oder

d) auf den Trisazofarbstoff — gebildet aus 1 Mol. Tetrazoverbindung, 1 Mol. Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S und 1 Mol. eines Chrysoïdins — 1 Mol. einer Diazoverbindung einwirken lässt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Herstellung folgender Combinationen: (Tabelle Seite 314.)

Diese verschiedenen Verfahren führen, unter Anwendung derselben Substanzen, zu den gleichen Endkörpern. Die so erhaltenen primären b oder n. Disazofarbstoffe, je nachdem man sie als Abkömmlinge des m-Phenylendiamins oder der Dioxynaphtalinsulfosäuren ansieht, bilden grauschwarze, metallglänzende Pulver, die ungebeizte Baumwolle braun bis schwarz anfärben. Die Darstellung wird an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1: Die aus 1,84 kg Benzidin bereitete Tetrazolösung wird combinirt einer 3 kg Soda enthaltenden Lösung des prim. Monoazofarbstoffes aus 2,25 kg diazotirter Naphthionsäure und der entsprechenden Menge Chromotopsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S, indem man in die Tetrazolösung die Farbstofflösung giesst oder umgekehrt verfährt. Es bilden sich hierbei Zwischenkörper von dunkler Farbe, die sich zum grössten Theil ausscheiden. Wenn man keine freie Tetrazolösung mehr nachweisen kann, lässt man eine sodaalkalische Lösung desjenigen Chry-

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure←Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin←Amidonaphtolslfs. G. (diaz.),	röthlich-schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←Anilin (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←p-Toluidin (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	röthlichgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	röthlich-schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←α-Naphtylamin (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←β-Naphtylamin (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.),	röthlich-schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S←Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin←Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	röthlich-schwarz
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S←Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin←Sulfanilsäure (diaz.)	schwarz

soïdins zufliessen, welches bereitet ist aus 1,08 kg m-Phenylendiamin und so viel diazotirter 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure als jenen 1,08 kg Diamin entsprechen. Nach 12stündigem Rühren ist die Bildung der gewünschten Combination: [n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n . pr. Chromotropsäure $(OH)_2$ {azo-Benzidin-azo} b . pr. m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-auxo. n . 2 . 8 . Amido-n'ol . 6 . slfs. OH] beendet; man fällt und reinigt wie üblich.

Beispiel 2: 2,12 kg Tolidin werden tetrazotirt; die erhaltene Lösung bringt man unter gutem Rühren zusammen mit einer 3 kg Soda enthaltenden Lösung desjenigen pr. Monoazofarbstoffes, welchen man erhalten kann aus 2,25 kg diazotirter Naphthionsäure und der entsprechenden Menge Chromotropsäure bez. Dioxynaphtalinsulfosäure S. Nach vollendeter Bildung des Zwischenkörpers lässt man 1,08 kg m-Phenylendiamin in Lösung hinzufliessen. Nach längerem Rühren ist die Bildung des pr . n . OH . Disazofarbstoffes II. Ord.:

[n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n . pr. Chromotropsäure $(OH)_2$ {azo-Benzidin-azo} b . pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$

vollendet. Man fügt alsdann der Farbstofflösung 1 kg Soda zu und lässt eine aus 2,31 kg sulfanilsaurem Natron bereitete Paste von Diazosulfanilsäure hinzufliessen. Nach längerem Rühren hat sich gebildet die Combination:

[n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n . pr. Chromotropsäure (OH_2) {azo-Benzidin-azo} b . pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$ (azo-b . Sulfanilsr.).

Beispiel 3: Eine aus 1,84 kg Benzidin bereitete Tetrazolösung wird zur Bildung eines Zwischenkörpers mit einer 3 kg Soda enthaltenden Lösung von 3,64 kg 1.8.dioxyn'alindisulfosr. Natron zusammengebracht und nach beendeter Reaktion eine Lösung von 1,08 kg m-Phenylendiamin hinzugebracht. Ist der (aa) Disazofarbstoff: n.pr. Chromotropsr. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b.pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$ fertig gebildet, so setzt man weitere 2 kg Soda hinzu und lässt unter gutem Rühren einen aus 4,62 kg Sulfanilsäure hergestellten Brei von Diazosulfanilsäure einwirken. Sie lagert sich zu je 1 Molecül an die primären Componenten: Chromotropsäure und m-Phenylendiamin an, in dem sich der primäre Disazofarbstoff:

{b.Sulfanilsr.-azo} n.pr. Chromotropsäure $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b.pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$ {azo-b.Sulfanilsäure}

bildet.

(Man beachte die verschiedene Klammerung der drei Combinationen, aus der ohne weiteres ihre Bildungsweise zu erkennen ist.)

Pat. 84 658, (M.): V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen mittelst $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren. Zusatz zum Pat. 84 292 (S. 312) vom 28. Aug. 1894; 30. Okt. 1894; 20. Dez. 1895.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsformen des unter Anspruch 1 des Pat. 84 292 geschützten Verfahrens zur Darstellung brauner bis schwarzer Baumwollazofarbstoffe der allgemeinen Zusammensetzung:

Diamin + { $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinmono- bez. -disulfos. [Diazoverbindung]
m-Diamin [Diazoverbindung] }

folgende Combinationen:

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Benzidin +	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	graubraun
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	violettbraun
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Naphthionsäure (diaz.),	röthlich braunschwarz
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	graublau
Tolidin +	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Chromotropsäure⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	braun

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Chromotropsäure<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	braun
desgl.	Chromotropsäure<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	grau
Benzidin +	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	graubraun
desgl.	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	röthlichbraun
desgl.	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	rothbraun
Tolidin +	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	braun
desgl.	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	violettbraun
desgl.	Chromotropsäure<—Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	violettgrau
Benzidin +	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	violettgrau
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	violettgrau
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	braunviolett
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	blauviolett
Tolidin +	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	violettes braunschwarz
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	violettbraun
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	violettes braunschwarz
desgl.	Chromotropsäure<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	violettgrau
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	braunschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	braunschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	blauschwarz
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	tiefschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Toluylendiamin<—Sulfanilsäure (diaz.),	tiefschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S<—Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin<—Naphthionsäure (diaz.),	braunschwarz

p-Diamin	Componenten	Färbung auf Baumwolle
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Sulfanilsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	grünliches Blaugrau
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	braunschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Naphthionsäure (diaz.),	braunschwarz
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	schwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Naphthionsäure (diaz.),	braunschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Naphthionsäure (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	grau
Benzidin +	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	braunschwarz
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	röthlichgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Naphthionsäure (diaz.),	röthlichgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.),	röthlichgrau
Tolidin +	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	violettgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs, S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Toluylendiamin⤙Sulfanilsäure (diaz.),	violettgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Naphthionsäure (diaz.),	röthlichgrau
desgl.	Dioxynaphtalinslfs. S⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.) m-Phenylendiamin⤙Amidonaphtolslfs. G (diaz.)	röthlichgrau

II. Familie fehlt.

III. Familie: n . NH_2 . OH . pr. unsymm. **Disazoamidooxyazofarbstoffe III. Ord. (der Naphtalinreihe)** (I. 68).

III. Gattung: (I. 68). — Pat. 65 651; vergl. (b) n . NH_2 . OH . pr. (b) Fbst. S. 276: [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH . {[azo-Benzidin-azo] n . pr. „H-säure“ . NH_2 . OH [azo-inact. b . p-Nitranilin]}. — Und Pat. 66 351; vergl. (b) n . NH_2 . OH . (zw) Fbst. III. Fam., II. Gatt., S. 300: [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . pr. „H-säure“ . NH_2 . OH {[azo-Benzidin-azo] b . pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b . Anilin]}.

Den Thatsachen (?) entsprechend wäre hier noch eine V. Ordnung einzuschieben, da sich in dem schon viel genannten Pat. 65 651 eine Com-

bination befindet von folgender Zusammensetzung: { [b. Anilin-azo] b. Anilin-azo } n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. NH_2. OH ([azo-Benzidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. NH_2. OH { azo- b. Anilin [azo- b. Anilin] }). — Ausserdem gehören hierher die complicirten Verbindungen des Pat. 91 817, die indessen auch noch bei den (a. m. a) Disazofarbstoffen der höheren Ordnungen zu finden sein werden.

III. Klasse: Secundäre Disazofarbstoffe. I. 16, 68, 69, 70.

I. Ordnung: Secundäre Disazofarbstoffe I. Ordnung (I. 70).

I. Familie: b. secundäre Disazofarbstoffe (der Benzolreihe) (I. 70. 71).

I. Unterfamilie: b. sec. Disazofarbstoffe (der Benzolreihe) (I. 71).

Die Hauptrolle bei den b. sec. Disazofarbstoffen der Benzolreihe spielen Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol und deren Mono- und Disulfosäuren. Die Combinationen ihrer Diazoverbindungen mit den gebräuchlichsten Componenten sind scharlach- bis blauroth und häufig von allergrösstem Interesse für die Färberei, da die gangbarsten Marken (s. u.) nicht nur in der Wollfärberei und -druckerei, sondern auch zum Färben u. s. w. von Seidewollfarbstoffen, Seide, Baumwolle, Jute, Cocosfaser, Stroh, Leder und Papiermasse, sowie zur Herstellung von Farbstofflacken gebraucht werden.

Ihre Darstellung zerfällt in zwei gesonderte Theile: in die Fabrikation der Amidoazocombinationen, die stets für sich hergestellt, abgeschieden und gereinigt werden, und in die Gewinnung der b. sec. Disazofarbstoffe aus den genannten Basen, eine Fabrikation, die von jener durchaus getrennt gehalten werden sollte — im Gegensatz zu den n. sec. Disazofarbstoffen.

I. Gattung: ((b) b) b. sec. Farbst. (I. 71).

Walkorange: (D.) ist das Natriumsalz der Combination: { [b. Anilinsulfosäure-azo] b. Anilin-azo } b. Salicylsäure. OH. Es ist ein rothbraunes, in Wasser orangeroth lösliches Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen graugelben, gallertartigen, Natronlauge einen dunkelrothen Niederschlag erzeugt. Schwefelsäure löst den Farbstoff violett. Er färbt chrom-

gebeizte Wolle orangeroth. Die Färbungen sind licht- und walkecht. — Sch.-Jul. III; Lehne, Ergänzungsband Nr. 43.

Pat. 16 482, Rud. Krügener in Höchst: V. z. D. gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren; vergl. (b) b . NH_2 . Farbst. S. 122 und nächstfolgende II. Gattung. — 16 483, Fr. Grässler in Cannstadt: Einwirkung von Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und seiner Sulfosäuren auf Resorcin und Orcin, S. 325. — 61 571; Dr. Ernst Täuber in Berlin: Umwandlung von Nitrooxyazoverbindungen in Nitroamidoazoverbindungen durch Erhitzen der ersteren mit Ammoniak auf Temperaturen über 140° C., S. 44. — 71 229, (O.): {[b . Anilin, o-Toluidin, bez. Sulfos.-azo] b . Anilin, o-Toluidin-azo] auxo. b . Amidophenolsulfos. III . NH_2 . OH}; vergl. (n) b . NH_2 . OH . Farbst. S. 127. — 74 198, (By.): {[b . m-Amido- und Amidooxycarbonsäuren-azo] b . p-Xylidin-azo} b . pr . Phenol und Resorcin . $(OH)_2$.

II. Gattung: ((b) b) n . sec. Farbst. (I. 71).

Die Wichtigkeit dieser Gattung ist charakterisirt durch die verhältnissmässig grosse Anzahl (27) technisch sehr werthvoller Farbstoffe, von denen die allermeisten schon lange bekannt und in den Handel gebracht worden sind. Die folgenden 6 Combinationen stehen und standen nicht unter deutschem Patentschutz:

Baumwollscharlach: (B.); Baumwollscharlach 3 B conc.: (K.); Brillantcroceïn: (By.); Brillantcroceïn bläulich M: (C.); Brillantcroceïn bläulich: (M.); Croceïnebrillante M: (M. Ly.); Papierscharlach bläulich: (M.); Ponceau B O extra: (A.) ist das 1882 von Limpach, 1883 von Hoffmann erfundene Natriumsalz der Combination: {[b . Anilin-azo] b . Anilin-azo} n . 2 . Naphtol . 6 . 8 . dislfs. OH, ein rothbraunes, in Wasser kirschroth, in Schwefelsäure rothviolett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunen Niederschlag fällt, während Zusatz von Natronlauge sie bräunlich färbt. Es färbt Wolle im sauren Bade mit 3 % Schwefelsäure und 10 % Glaubersalz. Man geht ein bei 50° C., treibt zum Sieden und kocht eine Stunde lang. Baumwolle wird in kurzer Kochsalzflotte gefärbt, dann windet man ohne zu spülen ab, oder man beizt mit abgestumpftem Alaun vor und färbt aus frischer Flotte aus; oder man behandelt die Waare im ersten Bad mit zinnsaurem Natron, im zweiten mit abgestumpftem Alaun und im dritten endlich färbt man aus. Einbadig färbt

man mit 40 % Kochsalz, 10 % Alaun und genügend Farbstoff bei 40 bis 50° C. Die Farbbäder werden stets weiter benützt. Seide wird gefärbt im sauren gebrochenen Seifenbastbade, indem man bei 50 bis 60° eingeht, zum Sieden erhitzt und bei 90 bis 95° C. ausfärbt und zum Schluss mit Schwefelsäure avivirt. Baumwollscharlach wird angewandt in der Baumwollfärberei für Garne und Stückwaaren, als gut lichtechte und brillante Selbstfarbe, wo Wasser- und Waschechtheit nicht erforderlich sind; in der Wollfärberei, besonders für Garne, aber auch für Stückwaare, als sehr lichtechte Selbstfarbe, die der Wäsche und auch Wasser- und leichter Seifenwalke widersteht; auf Seide für lichtechteste Scharlachtöne. Ferner gebraucht man es für Seidewollfarbstoffe zum Unifärben, für Jute, Cocosfaser und Stroh, dann in der Leder- und Papierfärberei und endlich in der Lackfabrikation. — Sch.-Jul. III. 124; Lehne Nr. 82; Handb. 722; Friedl. I. 382; Amer. Pat. 314 939; Engl. Pat. 816/1884; Franz. Pat. 159998; Lefèvre 221, 460, 461; Schultz II. 2, 239; Nietzki III. 70; Farbst. der „Farbwerke" Höchst a/M.

Tuchroth 3 G extra: (By.), ist das von Duisberg hergestellte Natriumsalz der Combination: { [b . o-Toluidin-azo] b . o-Toluidin-azo } n . 2 . Naphtylamin . 6 . sulfosäure . NH_2, ein braunrothes, in Wasser und Alkohol roth, in Schwefelsäure dunkelgrünblau lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in seiner wässrigen Lösung einen rotbraunen Niederschlag. Es dient zum Färben von chromgebeizter Wolle, häufig in Verbindung mit andern Beizenfarben wie z. B. mit Alizarin, Blau-, Gelbholz und Sumach. Die Lichtechtheit der Färbungen lässt zu wünschen übrig, durch Schwefligesäure werden sie dagegen nicht verändert. — Sch.-Jul. III. 126; Lehne Nr. 88; Handb. 860; Lefèvre 237. Dem Tuchroth 3 G extra ist in allen Stücken sehr ähnlich:

Tuchroth 3 B extra: (By.). Es ist das von Hassencamp & Duisberg 1886 erfundene Natriumsalz der Combination: { [b . o-Toluidin-azo] b . o-Toluidin-azo } n . Aethyl . 2 . Naphtylamin . 7 . sulfos. NH . C_2H_5. — Sch.-Jul. III. 127; Lehne, Ergänzungsband Nr. 40; Lefèvre 236.

Echtscharlach B: (K.), ist das 1879 von Nietzki erfundene Natriumsalz der Combination: { [b . Anilinsulfosäure-azo] b . Anilin-azo } n . 2 . Naphtol . 6 . sulfosr. OH. Es ist ein rothbraunes, in Wasser scharlachroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Zusatz von Salzsäure färbt die wässrige Lösung braun, Natronlauge rothviolett. Es dient namentlich zum Färben von Wolle, Seide und Jute; die Färbungen sind gut licht- und schwefelecht. — Schultz-Jul. III. 136; Lehne, Ergänzungsband Nr. 42.

Ponceaux S extra: (A.), ist das von S. Pfaff 1880 erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. p-Sulfanilsäure-azo] b. o-Sulfanilsäure-azo} n. 2. N'ol. 6. 8. disulfos. OH, ein braunes, in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Aus seiner conc. wässrigen Lösung fällt Natronlauge einen rothvioletten Niederschlag. Es färbt Wolle in saurem Bade roth. — Sch.-Jul. III. 142; Lehne Nr. 94; Handb. 724; Ber. 13, 543. 980. 1838; Lefèvre 227; Schultz II. 2, 248.

Bordeaux G: (By.), ist das von Frank 1879 erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. o-Toluidinsulfosäure-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 2. N'ol. 6. slfs. OH, ein braunrothes, in Wasser roth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, dessen wässrige Lösung durch Natronlauge rothviolett gefärbt wird, während Salzsäure einen rothen Niederschlag erzeugt. Es färbt Wolle im sauren Bade, Seide im gebrochenen, sauren Bastseifenbade roth, dient auch für Wolldruck und ist sehr licht- und schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 145; Lehne Nr. 98; Handb. 729; Schultz II. 2, 249; Lefèvre 239; Engl. Pat. 5003/1879.

Bordeaux B: (By.), ist das von Frank 1879 erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. m-Xylidinsulfos.-azo] b. m-Xylidinsulfo.-azo} n. 2. Naphtol. OH, ein dunkelbraunes, in Wasser und Alkohol roth, in Schwefelsäure dunkelgrün lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen rothbraunen Niederschlag, Natronlauge ruft leichte Bräunung hervor. B. dient namentlich zum Färben von Wolle im sauren und von Seide im sauren, gebrochenen Bastseifenbade und zum Wolldruck. — Sch.-Jul. III. 147; Handb. 728; Lehne, Ergänzungsband Nr. 46; Lefèvre 247.

Die Summe der zu den ((b) b) n. sec. Farbst. gehörenden Patente beträgt 47; dazu kommen noch 6 versagte Anmeldungen, so dass schon aus dieser ganzen stattlichen Reihe von Documenten die Wichtigkeit derartiger Combinationen hervorgeht.

Pat. 16482, Kl. 22, Rud. Krügener in Höchst a/M. V. z. D. gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole, Dioxynaphtaline und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter Pat. 4186, S. 120, patentirten Verfahren hergestellten Sulfosäuren. Vom 14. November 1879. (Uebertragen auf Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.)

Patentansprüche: 1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoazobenzoldisulfosäure auf β-Naphtol. Die Diazoazobenzoldisulfosäure kann ersetzt werden durch die entsprechenden Verbindungen des

Naphtalins und der homologen Benzole; das β-Naphtol kann ersetzt werden durch α-Naphtol, Phenol oder Dioxynaphtalin;

2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols oder dessen Homologen auf die Sulfosäuren des α- und β-Naphtols und des Dioxynaphtalins.

Die Darstellung der Amidoazobenzoldisulfosäure ist beschrieben worden unter Pat. 4186, S. 120. Zur Ueberführung in ihre Diazoverbindung säuert man die aus 50 kg schwefelsaurem Amidoazobenzol erhaltene Lösung ihres Natronsalzes mit 50 kg Salzsäure 30 % an, kühlt auf ca. 5° C. ab und versetzt mit soviel Wasser, dass alle Krystalle sich lösen. Dieser Lösung werden langsam unter gutem Kühlen 14,1 kg Natriumnitrit in 20proc. Lösung hinzugesetzt und so lange gerührt, bis die Nitritreaction nur noch ganz schwach, immerhin aber deutlich vorhanden ist.

Um mit ihrer Hülfe einen rothen Farbstoff herzustellen, der in der Nüance der reinen Cochenille gleichkommt, löst man 29 kg β-Naphtol mit 16 kg NaOH in soviel Wasser, dass beim Erkalten alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab und lässt nun die oben beschriebene Lösung der Diazoazobenzoldisulfosäure langsam unter Umrühren einfliessen. Im Interesse der Reinheit des entstehenden Farbstoffes dürfte es sich empfehlen, nur genau soviel NaOH anzuwenden, als dem β-Naphtol entspricht, also 8,05 kg, im Uebrigen aber mit Soda alkalisch zu machen, damit ein Theil der einlaufenden Diazodisulfosäure nicht Gelegenheit hat, sich in die nicht kuppelnde Nitrosoaminform umzulagern.

Der Farbstoff bildet sich sofort; er wird ausgesalzen, filtrirt, durch Umlösen gereinigt und kommt in den Handel als Altscharlach: (By.); Biebricher Scharlach: (K.); Ecarlate B: (P.); Echtponceau BX: (B.); Imperialscharlach: (By.); Neuroth L: (K.); Ponceau B extra: (M.); Ponceau 3RB: (A.); Scharlach EC: (C.). Nietzki, Krügener und Köhler stellten ihn unabhängig von einander im Jahre 1879/80 dar. Das Natronsalz stellt ein rothbraunes Pulver dar, welches sehr leicht in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist. Mit wenig Wasser zerfliesst es zu einem zähen Syrup, welcher bei längerem Stehen krystallinisch wird. Salzsäure fällt aus der conc. Lösung gelbrothe Flocken, Natronlauge erzeugt einen braunrothen Niederschlag; Schwefelsäure löst es grün. Beim Verdünnen geht die Farbe durch blau in braunroth über. Das Natronsalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothen Nadeln. Die Kalk- und Bariumsalze sind fast unlöslich. Gewöhnlich enthält das Handelsproduct eine geringe Menge Monosulfosäuresalz. Die gelberen Nüancen werden mit β-Naphtolorange gestellt. Man

verwendet es zum Färben von Wolle, Seide und Jute, Papier und Leder und mit Leim und Alaun für Baumwolle. Die Lichtechtheit ist eine gute, dagegen ist es nicht beständig gegen schweflige Säure. In der Lackfabrikation dient der Farbstoff als Barytfällung für die Fabrikation von Buntpapier und Tapeten, ausserdem zu Zinnoberimitation für Kattundruckerei. Vergl. oben: Baumwollscharlach. — Sch.-Jul. III. 140; Lehne Nr. 93; Handb. 721; Nietzki 65; Schultz, Chem. II. 2. 244; Friedl. I. 445; Ber. 13. 542, 980, 800, 1838.

Die Combination {[b. Anilinsulfos.-azo] b. Anilinsulfos.-azo} n. 2. N'ol. OH ist ferner als Hauptbestandtheil enthalten in den folgenden Farbstoffen der (B.): Echtponceau B, BL, G, 2GN, 2R, 3R, 3RG, RM und RN, für Jute.

Die Homologen des Amidoazobenzols, als Amidoazotoluol und Amidoazoxylol, sowie Methyl- und Aethylamidoazobenzol, -toluol und -xylol geben sulfurirt (vergl. Pat. 4186, S. 120), diazotirt und mit β-Naphtolnatrium zusammengebracht ebenfalls schöne, orangerothe und rothe Farbstoffe:

Tuchscharlach R: (K.), ist das 1878 von Nietzki und Krügener erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. o-Toluidinslfs.-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 2. N'ol. OH: Dunkelbraune Paste, in Wasser mit rother Farbe löslich. Die wässrige Lösung giebt mit HCl eine rothe, mit NaOH eine gelbbraune Fällung. Conc. Schwefelsäure löst sie grün, beim Verdünnen geht die Farbe durch Blau in Roth über; T. färbt chromgebeizte Wolle und Seide in saurem Bade roth. — Sch.-Jul. III. 143.

Das 2. Naphtol kann hierbei auch durch 1. Naphtol, Dioxynaphtalin oder Phenol und deren Sulfosäuren ersetzt werden, und die Diazoverbindungen der genannten Amidoazokörper durch die Sulfosäuren der folgenden Amidoazocombinationen, welche von Krügener erfunden worden sind: (siehe S. 321)

[b. Anilin-azo] b. Toluidin. NH_2, [b. Toluidin-azo] b. Anilin. NH_2,
[b. Anilin-azo] b. Xylidin. NH_2, [b. Toluidin-azo] b. Xylidin. NH_2,
[b. Anilin-azo] n. 1. N'amin. NH_2, [b. Toluidin-azo] n. 1. N'amin. NH_2,
[b. Xylidin-azo] b. Anilin. NH_2, [n. 1. N'amin-azo] b. Anilin. NH_2,
[b. Xylidin-azo] b. Toluidin. NH_2, [n. 1. N'amin-azo] b. Toluidin. NH_2,
[b. Xylidin-azo] n. 1. N'amin. NH_2, [n. 1. N'amin-azo] b. Xylidin. NH_2.

Man erhält dann gelbe, rothe, violette und blauviolette Farbstoffe.

Tuchroth B: (By.), (D.), ist das Natriumsalz der Combination: [b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 1. 4. Naphtolsulfos. OH, ein braunrothes, in Wasser und Alkohol roth, in Schwefelsäure schwarzblau lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen rothen Nieder-

21*

schlag, während Natronlauge sie violett macht. Es dient namentlich zum Färben von chromirten Stoffen, die gewalkt werden müssen. — Sch.-Jul. III. 129; Lehne Nr. 87; Handb. 860; Lefèvre 239; Schultz II. 2, 241. 242.

Tuchroth G: (O.); Tuchroth G extra: (By.), unterscheidet sich in der Zusammensetzung von dem vorhergehenden dadurch, dass hier an Stelle der 1.4. die 2.6. Naphtolmonosulfosäure steht. Es wurde 1879 von Krügener erfunden und kommt in den Handel als braunrothes, in heissem Wasser bräunlichroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen braunrothen Niederschlag. Es dient besonders zum Färben von chromgebeizten Walkwaaren. — Sch.-Jul. III. 131; Lehne Nr. 85; Handb. 857; Schultz II. 2, 241; Lefèvre 239; Friedl. I. 445.

Azofuchsine acide: (R. F.); Echtbordeaux O: (M.); Tuchroth B: (O.); Tuchroth O: (M.), ist das von Krügener 1878 erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 2. N'ol. 3. 6. disulfos. OH. Es ist ein dunkelbraunes, in heissem Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Es färbt Wolle im sauren Bade mit 3 % Schwefelsäure und 10 % Glaubersalz, oder indem man mit Tannin und Farbstoff ankocht und mit Eisenvitriol fixirt, oder mit Essigsäure und Glaubersalz ankocht und im selben Bade mit Bichromat oder Fluorchrom fixirt; Seide im sauren, gebrochenen Bastseifenbade. A. wird verwandt auf Wolle, auch loser Wolle, Zug und Garn, sowie auf schwerer Stückwaare für sich und in Combination mit Gerbstoffen und Holzfarben, auch für Walkwaaren, sowie im Woll- und Vigoureuxdruck; ferner auf Seide und Leder, weniger in der Papierfärberei. — Sch.-Jul. III. 132; Lehne Nr. 85; Handb. 860; Theerfarbstoffe der „Farbwerke" Höchst; Schultz II. 2, 241; Lefèvre 239.

Bordeaux BX: (By.), ist die 1879 von Rübel und von Krügener erfundene Combination: {[b. m-Xylidin-azo] b. m-Xylidin-azo} n. 2. N'ol. 6. sulfos. OH, die sich von der vorhergehenden durch ihre grüne, schwefelsaure Lösung unterscheidet, sonst aber im Wesentlichen mit ihm übereinstimmt. — Sch.-Jul. III. 133; Lehne Nr. 89; Handb. 729; Lefèvre 247.

Tuchscharlach G: (K.), ist die 1878 von Nietzki erfundene Combination: {[b. p-Sulfanils.-azo] b. Anilin-azo} n. 2. N'ol. OH. Braunrothes Krystallpulver, in Wasser ponceauroth, in Schwefelsäure grün löslich. Aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung fällt Salzsäure hellrothe, Natronlauge braune Flocken aus. T. wird angewandt und verwerthet wie Tuchroth B. — Sch.-Jul. III. 135; Lehne Nr. 91; Handb. 721; Friedl. I. 445; Lefèvre 224; Ber. 13. 268, 542, 800, 980, 1060, 1838.

Pat. 16 483, Kl. 22, Fr. Grässler in Cannstadt. — Neuerung an dem Krügener'schen Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, s. Pat. 16 482, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter Pat. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren. Vom 3. Dec. 1879. (Uebertragen auf Kalle & Co. und Bayer & Co.)

Patentansprüche: 1. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazobenzolsulfosäuren und deren Homologen auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren;

2. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols und seiner Homologen auf α-Naphtol. Letzteres kann ersetzt werden durch β-Naphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin;

3. Sulfurirung der nach 2. erzeugten Producte.

Hierher gehören Sudan III: (A.), (Ib.), (Fi.); Cerasinroth: (C.) oder Rouge cerasine: (M. Ly.): {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 2. N'ol. OH. Gleichzeitig 1879 hergestellt von Grässler und von Nietzki (Ber. 13. 1838). Es ist ein lebhaft ziegelrothes Pulver, in Wasser und Alkalilauge unlöslich, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, aus welchem es in braunen Blättchen mit grünem Metallschimmer, schmelzend bei 195° C., auskrystallisirt. — Conc. Schwefelsäure löst den Körper mit dunkelgrüner Farbe, scheidet ihn jedoch beim Verdünnen unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche sich durch conc. Schwefelsäure blau färbt. Energische Reductionsmittel spalten den Körper in 1.2. Amidonaphtol, p-Phenylendiamin und Anilin.

Sudan III dient, in Spritlack gelöst, zum Bestreichen von Stanniol und zum Färben von Fetten; in Benzol zum Auffärben von gefärbten Stoffen, Plüsch u. s. w. Zum Lösen kocht man entweder am Rückflusskühler oder erhitzt besser noch im Autoclaven. Es ist mässig gut lichtecht. — Sch.-Jul. III. 121; Lehne Nr. 80; Nietzki 64; Schultz, Chem. II. 2, 77; Friedl. I. 446; Pat. 16 482; 29 067; Lefèvre 224.

Fettponceau: (M.), (K.), oder auf der Faser erzeugt: Echtazogranat: (M.): {[b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 2. N'ol. OH, ist ein dunkelrothbraunes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol nur schwer mit rother Farbe löslich ist. Es dient zum Färben von Lacken und Fetten oder für Baumwollfärberei, wobei es auf der Faser erzeugt wird, Granatnüancen liefernd, die wegen ihrer grossen Echtheit und Aehnlichkeit mit Alizarinfärbegranat gut verwendbar sind. — Sch.-Jul. 128; Färberztg. 1894/5, S. 72; Lefèvre S. 238; Theerfarbstoffe der „Farbwerke“ Höchst.

Pat. 18027, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des 2. Naphtols. Vom 18. März 1881.

Patentansprüche: 1. V. z. D. eines in Alkohol leicht löslichen, neutralen Natronsalzes der Monosulfosäure des β-Naphtols und zur Darstellung von neuen Farbstoffen durch Einwirkung dieses Salzes auf Diazoverbindungen;

2. V. z. D. von Farbstoffen, Nitroderivaten der α-Monosulfosäure des β-Naphtols, durch Nitrirung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols.

Die als „Croceïnsäure", β-Naphtol-α-monosulfosäure oder Bayer'sche Säure bekannte 2. Naphtol. 8. sulfosäure wird nach folgender Methode gewonnen:

100 kg 2. Naphtol werden in feiner Vertheilung möglichst rasch in 200 kg Schwefelsäure 66° B. eingerührt. Dabei soll die Temperatur 50 bis 60° C. nicht überschreiten, weil bei nur wenig höherer Temperatur, und bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, die neue Sulfosäure sehr rasch in die 2. 6. Naphtolsulfosäure übergeht. Nach 10 bis 15 Minuten hat sich das Naphtol gewöhnlich gelöst, was daran zu erkennen ist, dass eine in Wasser gegossene Probe klar und ohne Rückstand zu hinterlassen in Lösung geht, und mit Soda übersättigt auf Zusatz von Diazobenzol keinen unlöslichen Niederschlag giebt. Ist dieser Punkt erreicht, so rührt man die Schmelze in kaltes Wasser ein. Von den gebildeten zwei isomeren Monosulfosäuren werden zunächst die Kalk- und aus ihnen die Natronsalze dargestellt, getrocknet und fein vermahlen. Dann wird das rohe Salzgemisch längere Zeit mit 3 bis 4 Theilen kochendem Spiritus von 90 % behandelt und heiss filtrirt. Das Natronsalz der Schäfferschen 2. 6. Naphtolsulfosäure bleibt dabei fast vollkommen ungelöst, das Salz der neuen Säure geht dagegen in Lösung und scheidet sich beim Erkalten des Alkohols in schönen, grossen, spiritushaltigen Krystallen ab, welche durch Schleudern von der Mutterlauge befreit werden.

Zur Darstellung des Croceïnscharlachs, der sich gleich gut auf Wolle und Baumwolle färbt, verfährt man folgendermaassen:

50 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure werden in 500 l Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak gelöst, auf 5° C. abgekühlt und hierauf 18 kg Salzsäure und 14 kg Natriumnitrit hinzugesetzt. Nach mehrstündigem Rühren lässt man die gebildete Diazoazobenzolmonosulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg der krystallisirten 2. 8. Naphtolsulfosäure in 500 l Wasser und 140 kg 10 % Ammoniak oder der ent-

sprechenden Menge Soda einlaufen. Der Farbstoff bildet sich direct; er wird ausgesalzen und durch Umlösen gereinigt. Die Combination: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 2. 8. N'olslfs. OH ist etwas gelber, aber von besonders klarer Nüance; die Homologen des Amidoazobenzols und seiner Sulfosäuren sind blauer im Farbton. Es liefern:

die Diazoverbindungen von	combinirt mit	Färbung der Wolle
Anilin und seinen Homologen	2. 8. N'olslfs.	rothgelb bis orange
1. Amidonaphtalin	desgl.	blauroth
2. Amidonaphtalin	desgl.	ziegelroth

Croceïnscharlach 3B: (By.), (K.); Ecarlate croceïne 3B: (R. F.); Ponceau 4RB: (A.) ist das 1881 von Frank erfundene Natriumsalz der Combination: {[b. p-Sulfanilsäure-azo] b. Anilin-azo} n. 2. Naphtol. 8. sulfos. OH, ein braunes, in Wasser scharlachroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen gelbbraunen, Natronlauge einen violettrothen Niederschlag. Es dient zum Färben von Wolle im sauren und von Baumwolle im abgestumpften Alaunbade. — Sch.-Jul. III. 137; Lehne Nr. 92; Handb. 721; Schultz II. 2, 243, 244; Nietzki III. 70; Lefèvre 225; Amer. Pat. 256380; Engl. Pat. 1225/1881; 2030/1881; 2411/1883; 8390/1884; Franz. Pat. 142024; Friedl. I. 366.

Croceïnscharlach O extra: (K.) ist die 1888 von Reinhardt erfundene Combination: {[b. p-Sulfanilsäure-azo] b. o-Sulfanilsäure-azo} n. 2. Naphtol. 8. sulfos. OH, ein scharlachrothes, in Wasser gelbroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver. Es dient zum Färben und Bedrucken von Wolle und zum Färben halbwollener Stoffe, wobei die Baumwolle nicht angefärbt wird. Es ist gut licht- und auch walkecht, aber nicht schwefelecht. — Sch.-Jul. III. 141; Lehne, Ergänzungsband Nr. 44.

Croceïnscharlach 7B: (R. F.); Croceïnscharlach 8B: (By.), (K.); Ponceau 6RB: (A.), ist die 1881 von Frank erfundene Combination: {[b. o-Toluidinsulfosäure-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 2. Naphtol. 8. sulfos. OH, ein rothbraunes, in Wasser scharlachroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, das in seinen Färbeeigenschaften und in seiner Verwendung im Allgemeinen mit der 3B-marke übereinstimmt. — Sch.-Jul. III. 146; Lehne Nr. 97; Handb. 722; Schultz II. 2, 249; Lefèvre 241.

Pat. 20000, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung brauner Farbstoffe (Amidonaphtalintetrazobenzolsulfosäuren). Vom 21. März 1882.

Patentanspruch: Die Herstellung brauner Farbstoffe durch Combination von Diazoazobenzolsulfosäuren mit 1. und 2. Naphtylamin.

Beispiel: {[b. Anilinsulfos.-azo] b. Anilinsulfos.-azo} n. 1. N'amin. NH_2 wird gewonnen, wenn man 50 kg amidobenzoldisulfosaures Natron in 1000 l Wasser löst, 50 kg Salzsäure hinzufügt und mit ca. 10 kg Natriumnitrit in 20proc. Lösung genau diazotirt. Da die Umwandlung in die Diazoverbindung nur langsam vor sich geht, so muss man Acht geben, dass keine unveränderte Disulfosäure in der Flüssigkeit bleibt. Nach mehrstündigem Rühren giesst man dann die Diazobenzoldisulfosäure in eine Lösung von 21 kg 1. Naphtylamin und 20 kg Salzsäure in 1000 l Wasser. Der sich langsam bildende braune Farbstoff wird, wenn durch R-salzlösung keine freie Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, abfiltrirt und später in das Natronsalz umgewandelt.

Als Selbstfarbstoff hat er keine Anwendung gefunden. Immerhin dürfte es möglich sein, mit seiner Hülfe zu secundären Disazofarbstoffen II. Ord. zu gelangen. Die Diazotirung wird man in stark saurer Lösung vornehmen müssen.

Amer. Pat. 260 242: C. Rumpff, Farbstoff aus Amidoazobenzolsulfosäure und 1. Naphtylamin; Pat. 261 766: Ersatz der Amidoazobenzolsulfosäure durch Amidoazoxylolsulfosäure; Pat. 261 767: Ersatz der Amidoazobenzolsulfosäure durch Amidoazotoluolsulfosäure; Pat. 262 620: Farbstoff aus Amidoazobenzolsulfosäure und Naphthionsäure (Friedl. I. 499).

Pat. 20 397, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. des Croceïnscharlachs, des Croceïngelb, sowie anderer rother und gelber Farbstoffe aus einer neuen Monosulfosäure des β-Naphtols. Zusatz zu Pat. 18 027, vom 18. Jan. 1882.

Patentanspruch: Die Anwendung von Gemischen von 66er (monohydratischer) Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid oder mit Schwefelsäuremonochlorhydrin an Stelle der englischen 66er Schwefelsäure zur Herstellung der neuen Monosulfosäure des β-Naphtols.

Das Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen bleibt dasselbe wie es im Hauptpatent angegeben worden ist.

Pat. 21 178, (A.): Combination von diazotirbaren Amidoazoverbindungen mit Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracen.

Pat. 22 010, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. bordeauxrother Farbstoffe. Zusatz z. Pat. 16 482 (S. 321). Vom 2. Sept. 1882.

Patentanspruch: Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den im Pat. 3229 (S. 134) mit R-salz und G-salz bezeichneten Salzen der β-Naphtoldisulfosäuren oder mit dem Gemisch beider.

Beispiel: 50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg Salzsäure (33 %, HCl) mit 48 l Nitritlösung (25 %) in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt (vergl. Diazotierung v. Echtgelb). Die erhaltene Diazoazoxylollösung lässt man in eine titrirte Lösung, enthaltend 60 kg β-Naphtoldisulfosalz (R, G. oder ein Gemisch beider) in 200 l Wasser und 14 kg Ammoniakflüssigkeit (24 % NH_3), oder die entsprechende doppelte Menge Soda, langsam einlaufen. Der gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt und in bekannter Weise gereinigt.

Orseilleroth A: (B.) und Union Fast Claret: (Lev.), erfunden von Baum und Limpach 1879 und von Schunke 1880, ist die Combination: {[b. Xylidin-azo] b. Xylidin-azo} n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs. OH. Braunes, in Wasser und Spiritus orseilleroth lösliches Pulver. Salzsäurezusatz erzeugt braunrothe Fällung, Natronlauge giebt Braunfärbung. In Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, beim Verdünnen fallen rothbraune Flocken aus. Ors. findet Verwendung zum Färben von Wolle und Seide. Die Färbungen sind gut licht- und ganz besonders walkecht, werden dagegen bei der Behandlung mit schwefliger Säure etwas heller. — Sch.-Jul. III. 134; Lehne Nr. 90; Handb. 730; Lefèvre 247; Friedl. I. 446; Amer. Pat. 210 233, 246 221; Schultz II, 2, 242.

Pat. 22 038, (M.): Azofarbstoffe aus der Trisulfosäure des 2. Naphtols (S. 177). Fabrikatorisch dargestellt wird nach dem Verfahren dieses Patentes die Combination: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 2. Naphtol. 3. 6. 8. trisulfosäure. OH:

Ponceau 5 R: (M.); Erythrin X: (B). 19,7 Theile Amidoazobenzol werden mit 25 Theilen Salzsäure 33 % längere Zeit gerührt und dann mit 7 Theilen Nitrit, gelöst in 25 Theilen Wasser, langsam diazotirt, zu welchem Zweck man mehrere Stunden lang rühren muss. Es ist auf vollständiges Durchdiazotiren des Amidoazobenzols zu achten. Dann lässt man einlaufen in eine Lösung von 50 Theilen naphtoltrisulfos. Natron in 250 Theilen Wasser und 30 Theilen Ammoniakflüssigkeit 24 % NH_3.

Der abgeschiedene, durch Umlösen gereinigte und getrocknete Farbstoff, ist ein rothbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit rother Farbe auflöst. Natronlauge färbt die wässrige Lösung braun, Salzsäure fällt braune Flocken aus. Conc. Schwefelsäure löst ihn rothviolett; beim Verdünnen mit Wasser erhält man zunächst blau, dann roth. Das Erythrin X findet ausgedehnte Anwendung in der Baumwoll- und Papierfärberei und zu

den beim Baumwollscharlach sonst noch genannten Zwecken. — Sch.-Jul. III. 125; Lehne Nr. 83; Handb. 724; Friedl. I. 389; Schultz II, 2, 240; Hummel-Kn. 306; Lefèvre 221; Amer. Pat. 268 507.

Pat. 26 012, Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (S. 137): Darstellung von Farbstoffen mittelst 1 . 4 . Naphtolsulfosäure:

Echtroth 7B: (N. J.); Tuchroth G: (By.); Tuchroth R: (D.), ist das von Witt 1883 erfundene Natronsalz der Combination: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH, ein braunes, in heissem Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blauviolett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunrothen, Natronlauge einen rothvioletten Niederschlag fällt. Es dient zum Färben chromgebeizter Wolle, auch für Walkwaare; die Färbungen sind ziemlich gut lichtecht. — Sch.-Jul. III. 122; Lehne, Ergänzungsband Nr. 39; Handb. 859; Friedl. I. 392, 449; Pat. 28 820 (S. 331); Schultz II. 2, 238; Lefèvre 221.

Orseillin BB: (By.), ist das Natronsalz der von Witt erfundenen Combination: {[b. o-Toluidinsulfosäure-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH, ein braunes, in Wasser fuchsinroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, dessen wässrige Lösung durch Salzsäure rothviolett, durch Natronlauge gelbroth gefärbt wird. Färbt Wolle orseilleroth und wird angewandt wie Bordeaux B. — Sch.-Jul. III. 144; Lehne Nr. 96; Handb. 730; Friedl. I. 392; Schultz II. 2, 248; Lefèvre 239.

Pat. 26 308, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen: V. z. Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Pat. 18 027 (S. 326) geschützten Verfahrens. Vom 6. Mai 1883.

Patentansprüche: V. z. Trennung von Azofarbstoffen, welche dargestellt worden sind durch Einwirkung von

1. einem Gemenge der α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols auf Diazonaphtalinmonoslfs. oder Diazoazobenzolmonoslfs. und zwar unter theilweiser Benutzung des durch das Pat. 18 027 (S. 326) geschützten V. z. D. v. Farbstoffen.

2. einem Gemenge der Di- und Trisulfosäuren des β-Naphtols auf Diazonaphtalinmonoslfs., Diazoazobenzol, Diazoazobenzolmonoslfs. nach den im Patent beschriebenen Beispielen mittelst der Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiumsalze.

Beispiel zu Anspruch 1: 50 kg Farbstoff, dargestellt aus Diazo. 1 . 4 . naphthionsäure und den gemischten 2 . 6 uud 2 . 8 . Naphtolslfs. werden in 1000 l heissem Wasser gelöst; dann setzt man so lange eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak hinzu, als noch beim Erkalten ein Niederschlag des Aluminiumsalzes der Combination: [n. 1 . 4 . N'aminslfs.-

azo] n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH erfolgt. Man filtrirt nun ab und fällt aus dem Filtrat den entsprechenden Farbstoff der 2 . 8 . N'olslfs. aus.

Ganz ähnlich ist das Verfahren des Anspruchs 2. Man erhält als schwerlöslichen Thonerdelack die Combination mit der 2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. und im Filtrat den Farbstoff der β-Naphtoltrislfs.

Von technischer Bedeutung sind diese Verfahren nicht geworden.

Pat. 27 346, Louis Freund in St. Ludwig: { [b . Anilin-azo] b . Anilin-bez. dessen Sulfosäuren-azo } n . 1 . Naphtol . 3 . 6 bez. 3 . 7 . dislfs. . OH (S. 209).

Pat. 28 820, Kl. 22, von Dr. Ludwig Paul in Elberfeld. V. z. Herstellung brauner und rother Farbstoffe. Vom 13. Dec. 1883.

Patentansprüche: 1. V. z. H. blaurother Farbstoffe, indem man die aus Diazoazobenzol, dessen Homologen und Sulfosäuren und den Monosulfosäuren des α- und β-Naphtylamins erhaltenen braunen Farbstoffe diazotirt und mit Phenolen und Naphtolen und deren Sulfosäuren combinirt.

2. V. z. H. rother Farbstoffe, indem man die vorbezeichneten braunen Farbstoffe diazotirt und mittelst kochenden Wassers, welches angesäuert ist, zersetzt. (Friedl. I. 449.)

Bemerkenswerth ist, dass Paul das reine Diazoazobenzol aus der Lösung durch Kochsalzzusatz abscheidet, was für die Darstellung von solchen Combinationen von Wichtigkeit ist, deren Component eine freie und diazotirbare Amidogruppe enthält. Man thut im allgemeinen immer gut, bei der Herstellung des Diazoazobenzols und seiner Homologen einen Nitritüberschuss zu nehmen, den man dann nach Pauls Verfahren durch Filtration leicht entfernen kann. Kuppelt man Diazoazobenzol mit 1 . 4 . N'aminslfs., so entsteht ein braunes, nicht verwendbares Product:

{ [b . Anilin-azo] b . Anilin-azo } n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2, welches erst durch weitere Sulfurirung in eine gut lösliche Disulfosäure übergeführt wird, Dieselbe Substanz erhält man, wenn man von der Amidoazobenzolmonosulfosäure ausgeht, ihr muss also die folgende rationelle Formel zukommen:

{ [b . Anilinslfs.-azo] b . Anilin-azo } n . 1 . 4 . N'aminsulfos. . NH_2. Dass diese Farbstoffe sich in Diazoverbindungen überführen lassen sollen, bedarf der Bestätigung, da man bis jetzt noch nicht die Beobachtung gemacht hat, dass wirkliche ortho-Amidoazoverbindungen reactionsfähig gegen Nitrit sind. Höchstwahrscheinlich entstehen zunächst bei der Fabrikation Diazoamidoazoverbindungen folgender Art:

{ [b . Anilin-azo] b . Anilin . n = n } NH . 1 . 4 . Naphtylaminsulfos., aus denen dann die entsprechenden 1 . 4 . Naphtolsulfosäurecombinationen hervorgehen. — Sch.-Jul. III. 122. Echtroth 7 B, zweite Darstellung.

Pat. 29067, (M.): wasserlösliche Doppelverbindungen der Fbst. mit Bisulfiten: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 2. Naphtol. OH. S. 50. — 30080, (By.): wasserlösliche Doppelverbindungen von gewissen monosulfurirten, schwerlöslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten: Diazoazobenzol und seine Homologen combinirt mit den beiden 2.6 und 2.8. Naphtolmonosulfosäuren, oder Diazoazobenzolmonoslfs. und ihre Homologen gekuppelt mit 1. und 2. Naphtol. — 32291; vergl. (b) n. OH. Fbst. S. 139. — 35788, (D.): Diazoazoverbindungen aller Art und geschwefelte Naphtole. —

Pat. 38425, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. eines blauschwarzen Farbstoffes. Vom 31. März 1886.

Patentanspruch: V. z. D. eines blauschwarzen Farbstoffes durch Combination der Disulfosäure des Diazoazobenzols mit p-Tolyl. 2. Naphtylamin.

Dieser von L. Schad erfundene Farbstoff findet gegenwärtig nur noch ganz beschränkte Anwendung und zwar dort, wo es sich um einen bedeutenden Grad von Walkechtheit handelt. Das mit „Wollschwarz", s. u., erzeugte Schwarz ist nicht schön, da es einen „fuchsigen" Ueberschein hat und namentlich bei künstlichem Licht gesehen seine Farbe stark nach Roth hin verändert.

Zur Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Das p-Tolyl. 2. Naphtylamin wird in der 20 fachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure 20° B. versetzt. Sodann trägt man ein entsprechendes Quantum Diazoazobenzoldislfs. ein. Man lässt zur Kuppelung längere Zeit rühren und salzt die freie Farbsäure aus, filtrirt und wäscht. Der Rückstand wird mit Sodalösung aufgenommen, nun filtrirt man und salzt abermals aus, wobei sich der Farbstoff in feinen Krystallblättchen abscheidet.

{[b. Anilinslfs.-azo] b. Anilinslfs.-azo} n. p-Tolyl. 2. N'amin. NH_2: Noir pour laine: (R. F.); Wollschwarz: (A.) (B.) blauschwarzes Pulver, in Wasser mit violetter Farbe löslich. Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung erzeugt einen rothvioletten, Natronlauge einen violetten Niederschlag. W. löst sich in conc. Schwefelsäure blau, beim Verdünnen entsteht braune Fällung, beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich nach Witt (Ber. 20. 571) Amidoazobenzoldisulfosäure und Tolunaphtazin bilden.

Anwendung: Schultz, II. 2, 254: Das Wollschwarz wird mit dem halben Gewicht Weinsteinpräparat (saures schwefelsaures Natron) von dem zur Verwendung gelangenden Quantum Farbstoff gefärbt. Es giebt bei 4%iger Ausfärbung eine dunkelblauviolette, bei 8%iger eine tiefschwarzblaue Nüance und lässt sich mit allen aus sauren Bädern ziehenden Farb-

stoffen gemeinschaftlich zu Mischtönen verarbeiten. Durch Zusatz von Naphtolgelb und Aethylgrün wird ein schönes Tiefschwarz erzeugt.

Beim Färben geht man heiss ein, treibt unter fortwährendem Hantiren langsam zum Kochen und zieht, je mehr sich die Temperatur des Färbebades dem Kochpunkte nähert, um so fleissiger um. Letzteres ist zur Erzielung egaler Nüancen durchaus nothwendig, da das Wollschwarz die Eigenthümlichkeit hat, schnell auf die Faser zu fallen. Das ist ein bedeutender Nachtheil, der kaum durch seine Wasch-, Walk- und Luftbeständigkeit ausgeglichen wird. — Sch.-Jul. III. 139; Lehne Nr. 95; Handb. 721; Nietzki III. 71, 72; Lefèvre 227; Witt: Ber. 20, 579; Amerik. Pat. 354 746; Engl. Pat. 9754/1886.

Nach Pat. 40 571, Schoellkopf-Aniline etc. Company, S. 142, wird dargestellt:

{[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 1. N'ol. 4. 8. dislfs.. OH = Croceïn B: (Sch.) Braunrothes Pulver, in Wasser ziemlich schwer mit fuchsinrother Farbe löslich; mit HCl entsteht ein violetter Niederschlag, mit NaOH eine violette Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es violett, beim Verdünnen bildet sich ein violetter Niederschlag. Cr. färbt Wolle im sauren Bade roth. — Schultz-Jul. III. 123; Lehne Nr. 81; Handb. 726; Schultz II. 2, 238; Lefèvre 221; Friedl. I. 395; Amerik. Pat. 333 037.

{[b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin-azo} n. 1. N'ol. 4. 8. dislfs.. OH = Croceïn 3 B: (Sch.). Dunkelbraunes Pulver, in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich; mit HCl entsteht ein violetter Niederschlag, mit NaOH eine violette Lösung. In conc. Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen bildet sich zunächst ein violetter Niederschlag, dann eine fuchsinrothe Lösung. Cr. färbt Wolle und Seide im sauren Bade roth. Schultz-Jul. III. 130; Lehne Nr. 84; Handb. 726; Schultz II. 2, 240; Lefèvre 239; Friedl. I. 395.

Pat. 40 890; Fischer & Michaelis: Farbstoffe aus Diazoamidoverbindungen und Naphtolen (S. 43). —

Pat. 41 510, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. von Wolle bordeaux bis blauschwarz färbenden Azofarbstoffen aus alkylirten Naphtylaminslfs. Vom 1. Febr. 1887.

Patentanspruch: V. z. D. einiger Wolle bordeaux und blauschwarz färbenden Azofarbstoffe durch Einwirkung der diazotirten Amidoazobenzolslfs., des diazotirten p-Nitranilins und der diazotirten Naphtalinazobenzolslfs. auf die methylirten, äthylirten, propylirten, amylirten und benzylirten 2. Naphtylaminslfs.

Die Einführung der Alphylgruppen in die Naphtylaminsulfosäuren

erzeugt in den Azofarbstoffen, gegenüber den nicht alphylirten Combinationen, eine beträchtliche Veränderung der Nüance; während z. B. die letzteren gelb bis hochroth färbende Producte sind, ziehen die ersteren blauroth bis blauschwarz auf Wolle im sauren Bade. Man stellt diese Farbstoffe am besten dar, wenn man die Diazoverbindungen in die neutral oder schwach essigsauer gehaltenen Lösungen der alkylirten Naphtylaminsulfosäuren einträgt und die dabei entstehenden freien Farbstoffsäuren in ihre Alkalisalze überführt.

Man verfährt beispielsweise folgendermaassen:

Die aus 40 kg Amidoazobenzolsulfosäure, 10 kg Natriumnitrit, 80 kg Salzsäure und der nöthigen Menge Wasser und Eis hergestellte Diazoazobenzolsulfosäure bringt man zusammen mit einer Lösung von 40 kg methyl . 2 . naphtylamin . 6 . sulfosaurem Natron in 400 l Wasser, dem 60 kg essigsaures Natron zugesetzt worden sind. Die Farbstoffbildung vollzieht sich unter gutem Rühren innerhalb mehrerer Stunden; dann neutralisirt man mit freiem Alkali oder Alkalicarbonat und salzt den Farbstoff aus. Die Combination:

{[b . Anilinslfs.-azo] b . Anilin-azo} n . Methyl . 2 . n'amin . 6 . slfs. . NH . CH_3 ist ein schönes, leicht lösliches, ausserordentlich langsam, aber sehr egal färbendes Bordeauxroth.

{[b . Anilin-p-slfs.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} n . Aethyl . 2 . N'amin . 7 . slfs. . NH . C_2H_5:

ist ein in Wasser sehr leicht löslicher, sec. Disazofarbstoff, der gut egalisirt und Wolle im sauren Bade schön blauschwarz anfärbt.

Pat. 42 304, (Sch.); Zusatz zu 40571; vergl. (b) n . OH . Fbst. S. 145. Man verfährt in der Weise, dass man z. B. den Fbst.: {[b . Anilin-azo] b . Anilin-azo} n . 1 . 8 . Naphtylaminslfs. S NH_2 diazotirt und dann umkocht zum entsprechenden 1 . 8 . Naphtolsulfosäurefarbstoff. — 43 433; vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 145. — 55024, (C.) (S. 216): {[b . Anilin-azo] b . Anilin-azo} seine Homologen und Sulfosäuren auxo. n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. . NH_2 . OH, sauer und alkalisch combinirt. — 57 007, (C.) (S. 223): Combination von diazotirten Amidoazoverbindungen in alkalischer und saurer Lösung mit Amidonaphtolslfs. B. — 57 021, (By.): Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe aus der 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . dislfs. — 57484, (B.): Amidoazobenzol plus Naphtolsulfamidsulfosäure. — 57 907, (B.); desgl. — 58 076, Dr. Herm. Koch in Marburg, übertragen auf (M.): Farbstoff aus der 1 . Naphtol . 3 . 6 . 8 . trislfs. (S. 184) — 60 777, (B.); Zusatz zu 57 484; Fbst. aus Naphtolsulfamidslfs. — 62 368, (By.): Amidoazoverbindungen combinirt mit 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 , 6 . dislfs. — 62 947, (By.): {[b . p-Sulf-

anilsäure-azo] b. Anilin-azo} n. 2. 3. Dioxynaphtalin. $(OH)_2$. — 64065, (B.), sec. Fbst. aus δ-Naphtolsulfamidslfs. — 65143, (By.): Amidoazobenzol-, -toluol und -toluolslfs. gekuppelt mit Naphtoltrisulfosäuremonamid. — 70031, (C.): Umwandlung der Farbstoffe: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. pr. 1. 8. Diamidonaphtalin. 3. 6. dislfs. $(NH)_2$ durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder wässriger Natronlauge in {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. NH_2. OH; vergl. (b) n. NH_2. OH. pr. Fbst. S. 95 u. 97. — 70345, (C.): Umwandlung der Combination: {[b. p-Sulfanilsäure-azo] b. o-Sulfanilsäure-azo} n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. NH_2. OH in Combinationen der 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäuren durch Behandlung mit salpetriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, oder durch Erwärmen ihrer Lösungen mit verdünnten Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien. Vergl. (b) n. OH. pr. Fbst. S. 65. — 73551, (By.): Amidoazobenzol, -toluol, -xylol, deren Mono- und Disulfosäuren combinirt mit 1. 8. Dioxynaphtalin. 2. 4. disulfosäure, Zusatz zu Pat. 57021. —

Pat. 74198, Kl. 8, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. Erzeugung von secundären Disazofarbstoffen auf der Faser. Zweiter Zusatz zu Pat. 68529. Vom 18. August 1892 ab; erloschen April 1895. Ausgelegt den 19. October 1893; ertheilt den 14. Febr. 1894.

Patentanspruch: Die weiteren Ausführungsformen des durch D. R. P. Nr. 68529 und 69445 geschützten Verfahrens unter Benutzung der durch Combination der Diazoverbindungen aromatischer Amidocarbonsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Amidoalkyloxycarbonsäuren, sowie deren Sulfosäuren mit p-Xylidin $(CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1.2.4)$ entstehenden beizenfärbenden Amidoazofarbstoffe.

Auf der Faser diazotiren und combiniren lassen sich die Farbstoffe der allgemeinen Formel: [b. arom. Amidocarbonsr.-azo] b. 2. Amido. 1. 4. dimethylbenzol. NH_2. db. Man verfährt folgendermaassen zur Erzeugung eines waschechten Rothes:

Der Stoff wird bedruckt mit einer Paste von nachstehender Zusammensetzung: 100 g eines 20⁰/₀igen Teiges von [b. m-Amidobenzoësäure-azo] b. p-Xylidin. NH_2. db, 200 g Wasser, 640 g Stärketraganthverdickung, 60 g essigsaurem Chrom von 20° B.; dann dämpft man eine Stunde, kreidet, malzt, seift, wäscht und bringt nun in ein sehr stark verdünntes Bad von salpetriger Säure. Nach halbstündiger Einwirkung nimmt man den Stoff heraus, wäscht gut aus und zieht ihn dann ebenfalls 30 Minuten um in einer 0,5⁰/₀igen Auflösung von 20 g 2. Naphtol-

natrium. Die bedruckten Stellen nehmen eine satte, rothe Färbung an, d. h. es bildet sich die Combination: {[b. m-Amidobenzoësr.-azo] b. p-Xylidin-azo} n. 2. N'ol. OH.

Pat. 75015, (C.): {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. NH$_2$. OH. — 75 571, (By.) (S. 197, 205 u. 212): Beispiel:

Farbstoff, hergestellt durch Kuppeln von diazotirter Amidoazobenzolmonoslfs. + p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monoslfs.

Die mittelst 7 kg Nitrit aus 27,7 kg Amidoazobenzolmonoslfs. dargestellte Diazoverbindung liefert beim Kuppeln mit 33,5 kg p-tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosaurem Natron in Gegenwart von circa 30 kg essigsaurem Natron einen Farbstoff, der auf Wolle im sauren Bade blauschwarze Nüancen erzeugt.

Verwendet man an Stelle der genannten Amidoazobenzolmonoslfs. die homologe Amidoazotoluolmonoslfs. oder analoge Amidoazoslfs. oder die nicht sulfirten Amidoazoproducte (Amidoazobenzol, Amidoazotoluol etc.), so resultiren die analogen Farbstoffe. Die entsprechenden Farbstoffe aus Phenyl α_1-naphtylamin-α_4-monoslfs. werden in derselben Weise gewonnen. Von den so erhältlichen Farbstoffen liefern z. B. die nachstehenden die folgenden Nüancen:

Farbstoff aus:	+ Phenyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure	+ p-Tolyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure
diazotirtem Amidoazobenzol	braunroth	violettschwarz
diazotirtem Amidoazotoluol	braunroth	violettschwarz
diazotirter Amidoazobenzolmonoslfs.	—	blauschwarz
diazotirter Amidoazotoluolmonoslfs.	—	violettstichig blau

Pat. 77425, (C.); vergl. (inact. b) n. NH$_2$. pr. Fbst. S. 89. — 77703; vergl. (auxo. b) n. NH$_2$. pr. Fbst. S. 217. — 82774; vergl. (b) n. OH. pr (b) Fbst. S. 265. — 88595, (B.), Zwk. zur Darstellung von Benzidinfarbstoffen nach der Oxydationsmethode. — 88596; desgl. — 93312, Dr. O. N. Witt: Naphtacetolcombinationen.

Ferner die Patentanmeldungen: C. 1960: {[b. Anilin-azo] b. Anilin-azo} n. 2. N'amin. 6. sulfosäure. NH$_2$. Pat. versagt. — D. 1399: Diazobenzolsulfosäuren sollen, in alkalischer Lösung combinirt mit 2. Naphtylamin, violette Farbstoffe liefern, während in wässriger braune entstehen; Pat. versagt. Friedb. II. 450. — D. 1486; vergl. (b) n. OH. Fbst. S. 159. — G. 2393, Dr. Gaess in Barmen: {[b. Anilin, Toluidin, Xylidin] b. Anilin,

Toluidin, Xylidin} n . 1 . 5 . Naphtolslfs. . OH. — G. 3636, Dr. O. Gürke und Chr. Rudolph: Palatinfarbstoffe (S. 133). —

K. 3199, Kl. 22, (versagt!) B. Krügener in Bockenheim. V. z. D. einer neuen Bisulfosäure des β-Naphtols und zur Bereitung von Azofarbstoffen aus derselben. Vom 4. December 1883.

Patentanspruch: 1) V. z. D. einer neuen β-Naphtoldislfs. durch Behandeln der Schäfferschen Monosulfosäure mit starker rauchender Schwefelsäure bei 60° C.

2) V. z. D. eines rothen Baumwollfarbstoffes durch Combination dieser neuen Disulfosäure mit Diazoazobenzolmonoslfs.

Die sogen. neue Säure ist die 2 . Naphtol . 6 . 8 . dislfs. G, gemischt mit Trisulfosäure. {[b . Sulfanilsr.-azo] b . Anilin-azo} n . 2 . N'ol . 3 . 6 . 8 . trislfs. . OH.

IV. Gattung: ((n) b) n . sec. Fbst.

Pat. 16482; vergl. II. Gattung S. 321.

II. Unterfamilie: auxo. b . sec. Disazofarbstoffe I. Ordnung der Benzolreihe I. 72.

I. Gattung: ((b) auxo. b) b . sec. Fbst. I. 72.

Pat. 74516, (By.): Disazofarbstoffe auf der Faser; z. B.: {[b . m-Amidobenzoësäure-azo] auxo. b . o- und m-Amido-p-kresoläther . o. R.-azo} b . Phenole u. s. w. OH. — 78493, desgl. s. (b) b . HN_2 . OH . db. Fbst. S. 128.

II. Gattung: ((b) auxo. b) n . sec. Fbst. I. 72.

Pat. 74516, (By.); s. I. Gatt. — 78493; s. I. Gatt. — 88595, (B.); Zwk. z. D. v. Benzidinfbst.

II. Familie: n . Secundäre Disazofarbstoffe I. Ord. (der Naphtalinreihe) (I. 70, 72).

I. Unterfamilie: n. Secundäre Disazofarbstoffe (der Naphtalinreihe) I. 73.

Schon verschiedentlich ist auf die Wichtigkeit der n . sec. Disazofarbstoffe hingewiesen worden. Die technisch hervorragendste Rolle spielen jene Combinationen, in denen sämmtliche Glieder der Naphtalinreihe angehören.

I. Gattung: ((b) n) b . sec. Disazofarbstoffe I. Ordnung.

I. Art: ((b) n) b . OH . sec. Farbst. I. 73. —

Pat. 16 482, Rud. Krügener in Höchst a/M., s. S. 321. — 42 992, Poirrier, Roussin & Rosenstiehl in Paris (S. 339): { [b . m- u. p-Sulfanilsäure-u. o- u. p-Toluidinsulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . pr. Resorcin (OH)$_2$. — 51 504, (By.): { [auxo. b . o- und p-Amidosalicyl-, bez. o-Amido-m-kresolcarbonsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . Phenol, Resorcin, Salicylsäure . (OH)x; s. w. u. II. Gattung, I. Art: Diamantschwarz, S. 342. — 55 649, (By.): sec. Disazofarbstoffe für Druck: { [auxo. b . Amido-p-oxybenzoësäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . Phenol, Resorcin, Salicylsäure . OH (S. 343). — 58 415, (By.): sec. Disazofarbst. für Druck und Färberei: { [b . Amidophtalsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . Phenol, Resorcin, Salicylsäure . (OH)x. — 59 081, (By.): sec. Disazofarbst. aus Amidobenzoësäure: { [b . m-Amidobenzoësäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . Phenol, Resorcin, Salicylsäure . (OH)x. — 60 440, (By.): sec. Disazofarbst. für Druck und Färberei: { [auxo. b . Amidosulfosalicylsäure - azo] n . 1 . Naphtylamin - azo } b . Phenol, Resorcin, Salicylsäure . (OH)x. — 62 932, (By.): { [b . Amidosulfobenzoësäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . Phenol, Salicylsäure . (OH). — 68 529, (By.): Erzeugung von sec. Disazofarbstoffen auf der Faser, indem man mit (b) n . NH_2 . db. Farbstoffen vordruckt, dann diazotirt und combinirt. — 69 445, (By.), desgleichen. —

Pat. 86 420, (By.): V. z. D. eines Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffes. — 27. Oct. 1893; 11. April 1896.

Patentanspruch: V. z. D. eines säure-, alkali- und lichtechten, secundären Disazofarbstoffes für Baumwolle, darin bestehend, dass man denjenigen Farbstoff einer Behandlung mit alkylirenden Mitteln unterwirft, welcher aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure durch Kuppeln mit α_1 - Naphtylamin - β_3 - sulfosäure, durch Weiterdiazotiren des so gebildeten Amidoazoproductes und Kuppeln mit Phenol gewonnen wird.

Zwecks Alkylirung des nach der gewöhnlichen Methode gewonnenen sec. Farbstoffes: { [b . Dehydrothiotoluidinslfs.-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs.-azo } b . pr. Phenol . OH, wird seine äthylalkoholische Paste mit der berechneten Menge Bromäthyl und Kali im Autoclaven 8 Stunden auf 90 bis 100° C. erwärmt. Der aus dem Reactionsgemisch isolirte Farbstoff liefert auf Baumwolle rothbraune Nüancen, welche säure- und alkaliecht sind, und hinsichtlich ihrer Licht- und Chlorechtheit alle bis dahin bekannten, ähnlich färbenden Baumwollfarbstoffe übertreffen.

Die Alkylirung lässt sich selbstverständlich auch nach anderen bekannten Methoden bewerkstelligen.

Pat. 87 973, (C.); Zwk. { [inact. b . Acet-p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . 6 bez. 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure-azo } b . pr . Phenol . (OH). —

II. Art: ((b) n) b . NH_2 . sec. Farbst.

Pat. 42 992, Kl. 22, A. F. Poirrier, Roussin und Rosenstiehl in Paris. V. z. D. rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe. Vom 24. Aug. 1887.

Patentanspruch: V. z. D. von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoderivate der Metasulfanilsäure, der Parasulfanilsäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure mit 1 . Naphtylamin combinirt, darauf von Neuem diazotirt und alsdann mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder Resorcin combinirt werden.

Die Kuppelung der Diazoazosulfosäuren mit den primären Componenten wird in sodaalkalischer Lösung vorgenommen; denn man verwendet zur Diazotirung der Amidoazoverbindung vortheilhaft einen Ueberschuss von Nitrit, der bei essigsaurer Combination schädlich auf den weiteren Verlauf der Reaction einwirken würde.

Pat. 51 504, (By.): Diamantschwarzpatent (S. 341). { [auxo. b . o- und p-Amidosalicyl-, o-Amido-m-cresolcarbonsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$. — 52 616, Poirrier u. Rosenstiehl: { [b . m- und p-Sulfanils.- oder Anilindisulfos. -azo] n . 1 . Naphtylamin - azo } b . Diphenyl-m-phenylendiamin . $(NH . C_6H_5)_2$. — 55 649, (By.), sec. Disazofarbst. für Druck (S. 343): { [auxo. b . m-Amido-p-oxybenzoës.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH)_2$. — 58 415, (By.), sec. Disazofarbst. für Druck und Färberei: { [b . Amidophtalsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$. — 59 081, (By.): { [b . m-Amidobenzoësäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$. — 60 440, (By.): { [auxo. b . Amidosulfosalicylsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$. —

II. Gattung: ((b) n) n . sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 73).

I. Art: ((b) n) n . OH . sec. Farbst. (I. 73).

Pat. 16 482, Rud. Krügener in Höchst. Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung des Diazoazobenzols und seiner Homologen auf die Sulfosäuren des 1 . und 2 . Naphtols und des Dioxynaphtalins (S. 321).

Pat. 40 977, (C.): Neuerung in dem V. z. D. schwarzblauer Farbstoffe. Zus. z. Pat. 39 029. Vom 14. April 1886.

Patentanspruch: V. z. D. von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoderivate der Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, der o- und p-Toluidinsulfosäure, der Xylidinsulfosäure und der Benzidin- und Tolidindisulfosäuren auf 1. Naphtylamin, Diazotiren der so erhaltenen Körper, und weitere Combination mit 1. und 2. Naphtol, sowie deren Mono- und Disulfosäuren.

Das Darstellungsverfahren ist im Allgemeinen das gleiche wie im Hauptpatent. Man filtrirt die ausgeschiedene Amidoazosäure ab, schlemmt sie an und löst sie mittelst Natronlauge. Dann fügt man genügend Nitrit zur 25 bis 30^{0} warmen Lösung hinzu und diazotirt durch Einlaufenlassen von Salzsäure. Die sich bildende Diazoazosäure wird in sodaalkalischer Lösung mit den genannten Componenten combinirt.

Die Färbungen auf Wolle haben im Allgemeinen einen rötheren Schein als diejenigen des Hauptpatentes. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit grüner Farbe.

Nach dem Verf. des Pat. 40 977 sind hergestellt worden die beiden Farbstoffe:

Echtviolett röthlich: (By.), das Natriumsalz der von Frank 1882 erfundenen Combination: {[b. p-Sulfanilsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. 2. Naphtol. 6. sulfosäure. OH. Es ist ein dunkles, metallisch glänzendes, in Wasser violett, in Schwefelsäure schmutziggrünblau lösliches Pulver. Aus seiner concentr. wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen rothvioletten, Natronlauge unter Blaufärbung einen bräunlichen Niederschlag. Es färbt Wolle und chromgebeizte Wollwaaren im sauren Bade unschön röthlich violett. — Sch.-Jul. III. 148; Lehne Nr. 99; Handb. 733; Schultz II. 2, 252;

Echtviolett bläulich, dem vorhergehenden sehr ähnlich, ist das Natriumsalz der Combination: {[b. p-Toluidinsulfosäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. 2. Naphtol. 6. sulfosäure. OH. — Sch.-Jul. III. 151; Lehne Nr. 101; Handb. 733.

Pat. 45 994, K. Oehler, Anilinfabrik in Offenbach a/M. V. z. D. neuer Disazofarbstoffe aus Amidophenol- sowie Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin, und Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden Tetrazofarbstoffen. — Vom 1. Juni 1888 ab; ausgelegt 6. Aug. 1888; ertheilt 20. Dez. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. von neuen Disazofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen der Amido-p-phenol-, der Amido-o-kresol- und Amido-p-kresolsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Verwendung dieser sogenannten Zwischenproducte zur Darstellung von neuen Tetrazofarb-

stoffen, indem dieselben mit der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, mit R-salz und mit α-Naphtolsulfosäure combinirt werden.

Charakteristisch für die „sogenannten Zwischenproducte" der Amidophenol- und kresolsulfosäuren ist es, dass sie sich in verdünnten Lösungen sehr langsam als tief dunkelgrün gefärbte, krystallinische Niederschläge bilden, welche in Wasser fast unlöslich sind. Um sie in die für die weitere Diazotirung geeignete Form zu bringen, löst man sie mit Hülfe von Ammoniak, fügt dieser Lösung die nöthige Menge Nitrit zu und giesst dann in verdünnte überschüssige Salzsäure. Die zunächst schwarzen Flocken sind nach beendeter Umwandlung in die Diazoazoverbindung braun. Erst dann combinirt man, event. nach dem Abfiltriren, mit den geeigneten Naphtolsulfosäuren. Alle nach obigem Patentanspruch hergestellten Combinationen lösen sich in concentr. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe auf. — Amer. Pat. 396 293; Engl. Pat. 10 845/1888; Franz. Pat. 191 892; Lefèvre 236.

Pat. 51 504, (By.): V. z. D. echter Disazofarbstoffe für Druck und Färberei. Vom 28. März 1889; ausgelegt den 28. Oct. 1889; ertheilt 26. Febr. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. echter Disazofarbstoffe für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von

o-Amidosalicylsäure
$$(COOH:OH:NH_2 = 1:2:6),$$
p-Amidosalicylsäure
$$(COOH:OH:NH_2 = 1:2:4),$$
o-Amido-m-kresolcarbonsäure
$$(COOH:OH:CH_3:NH_2 = 1:2:4:6)$$
mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin, m-Sulfanilsäure, α-Naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, β-Naphtylamin, α-Naphtylaminslfs. (Nevile-Winther), β-Naphtylaminslfs. (Schäffer), α-Naphtylamindislfs. (Dahl), β-Naphtylamindislfs. R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolslfs. (Piria, Clève und Witt), β-Naphtolslfs. (Schäffer, Bayer und F-Säure), α-Naphtoldislfs. (Pat. 45 776 und Schöllkopf'sche Säure), β-Naphtoldislfs. (R-, G- und F-Säure), α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolsulfocarbonsäure, $\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin, $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalinslfs., $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinslfs.

Alle secundären Disazofarbstoffe, denen die Amidosalicylsäuren oder Amidokresolcarbonsäuren zu Grunde liegen, können gleich gut für Färberei-

als für Druckereizwecke verwendet werden. Sie sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, sehr beständige Chromlacke zu bilden, bedingt durch die ortho-Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen der genannten Säuren.

Von ganz hervorragender technischer Bedeutung ist die 1889 von Lauch und Krekeler erfundene Combination:

{[auxo. b . Amidosalicylsäure-azo] n . 1 . N'amin-azo} n . 1 . 4 . N'olslfs. OH, das Diamantschwarz der Farbenfabrik vorm. Fr. Bayer & Co. Darstellung: p-Amidosalicylsäure wird nach bekannter Methode diazotirt. Die Diazosalicylsäure bildet eine fast unlösliche, graue Krystallmasse. Man giebt davon eine solche Menge, welche einem Nitritverbrauch von 5 kg entspricht, zu einer verdünnten Lösung von 10 kg 1 . Naphtylamin und lässt längere Zeit, bis zur Vollendung der Combination, rühren, oder fügt zur Beschleunigung der Reaction genügend Natriumacetat langsam in kleinen Portionen hinzu. Das [auxo. b . Amidosalicylsäure-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. scheidet sich dann in stahlblauen, metallisch glänzenden Nädelchen ab. Nach 24stündigem Rühren erwärmt man auf 50° C., macht event. wieder salzsauer und filtrirt, um einen etwa vorhandenen Ueberschuss von 1 . N'amin zu entfernen. Der Körper ist an sich als Farbstoff unbrauchbar. Seine violette, salzsaure Lösung wird durch Alkalien gelbroth, färbt chromgebeizte Wolle braunroth und druckt mit gleicher Nüance. Zur Umwandlung in die Diazoverbindung löst man die ganze Masse unter Zusatz von Natronlauge in heissem Wasser, versetzt mit 5 kg Nitrit, lässt abkühlen und säuert mit Salzsäure an. Nach 3- bis 4stündigem Rühren ist die Reaction als beendet anzusehen. Man filtrirt ab, schlämmt die Diazoazoverbindung auf und lässt sie einlaufen in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von ca. 20 kg 1 . 4. N'olsulfosäure. Es bildet sich sofort ein tiefblauer Farbstoff, dessen Ausfällung man durch Kochsalzzusatz vervollständigt.

Diamantschwarz ist ein schwarzes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten Niederschlag, während durch Natronlauge nur ein Farbenumschlag nach blau stattfindet. Schwefelsäure löst Diamantschwarz grünlich blau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung.

Um dichte Wollstoffe zu färben, setzt man dem kochenden Farbbad 10 % Glaubersalz zu, zieht eine Stunde lang um und geht dann ein in ein zweites kochendes Bad, welches 2 % Bichromat enthält. Zum Nachchromiren kann auch Fluorchrom verwandt werden. Beim Färben chromgebeizter Stückwaare befördert ein Zusatz von essigsaurem Ammoniak das gleichmässige Durchfärben. Gefärbter Wollstoff lässt sich gut ätzen. Die Färbungen sind von grosser Licht- und Walkechtheit. — Sch.-Jul. III. 159;

Lehne Nr. 102; Handb. 867; Friedl. II. 328; Nietzki II. 68; Lefèvre 235 (nicht 233!!); Amer. Pat. 438 438; Engl. Pat. 8299/89; Franz. Pat. 198 521.

Pat. 55 649, (By.): V. z. D. secundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure. — Vom 21. Mai 1889 ab; ausgelegt 4. Sept. 1890; ertheilt 21. Jan. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. echter Azofarbstoffe für Druck, darin bestehend, dass man die durch Nitrirung von p-Oxybenzoësäure und Reduction der Nitroverbindung entstehende Amido-p-oxybenzoësäure mit α-Naphtylamin kuppelt, diesen Amidoazofarbstoff weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren bez. Sulfocarbonsäuren einwirken lässt: m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, m-Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure (Nevile-Winther), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtylamindisulfosäure R, Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure (Piria), α-Naphtolmonosulfosäure (Clève), β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), β-Naphtolmonosulfosäure (F-Säure), α-Naphtoldisulfosäure (Pat. Nr. 45 776), α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf), β-Naphtoldisulfosäure (F-Säure), β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G, α-Naphtolcarbonsäure, α-Naphtolsulfocarbonsäure, $\alpha_1 = \alpha_1$-Dioxynaphtalin, $\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinsulfosäure.

Eine hervorragende Bedeutung hat keine dieser Combinationen erlangen können.

Pat. 58 415, (By.): { [b. Amidophtalsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. R. (OH)x. — 59 081, (By.): { [b. m-Amidobenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. R. (OH)x. — 60 440, (By.): { [auxo. b. Amidosulfo-salicylsäure-, m-kresolcarbonsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. R. (OH)x. — 61 707, (By.): allgemein: { [b. A.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure. $(OH)_2$.

Nach dem Verf. dieses Patentes ist hergestellt die Handelsmarke:

Victoriaschwarz B: (By.), das Natronsalz der Combination: { [b. p-Sulfanilsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure. $(OH)_2$. Bei seiner technischen Darstellung filtrirt man nicht das sich ausscheidende Zwischenproduct: [b. p-Sulfanilsäure-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db. ab, sondern diazotirt direct weiter und treibt nun erst durch die Presse, wodurch eine ganz geringe Menge Diazonaphtalin, und was sehr wichtig ist, die überschüssige salpetrige Säure entfernt wird. Dann schlämmt man die krystallinische Diazoazoverbindung mit schwach

angesäuertem Wasser an und lässt sie in eine äquivalente, essigsaures Natron enthaltende, eiskalte Lösung von 1.8.dioxynaphtalin.4.sulfosaurem Natron einlaufen und 12 Stunden rühren. Der Farbstoff kommt als schwarzes, in Wasser violett, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver in den Handel. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen bordeauxrothen Niederschlag, während Natronlauge sie dunkelblauviolett macht. O. färbt Wolle im sauren Bade blauschwarz. Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom werden die Färbungen licht- und walkechter. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbad gefärbt; es dient ausserdem im Wolldruck für Schwarz. — Sch.-Jul. III. 149; Lehne, Ergänzungsband Nr. 47; Handb. 740; Lefèvre 462, 463, 1532.

Pat. 62 003, (By.): Darstellung sec. Disazofarbstoffe für Druck aus m-Amido-p-oxybenzoësäure: { [b. m-Amido-p-oxybenzoësäure-azo] n. 1. N'amin-azo } n. Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren. (OH)x. Als

Diamantgrün: (By.) kommt in den Handel das Natriumsalz der 1890 von Lauch und Krekeler erfundenen Combination: { [auxo. b. Amidosalicylsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure. $(OH)_2$. Seine Darstellung schliesst sich eng an diejenige des Diamantschwarz (S. 342) an. Es ist ein schwarzes, in Wasser schwarzviolett, in Schwefelsäure blaugrün lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen rothvioletten, dunklen Niederschlag fällt, während sie durch Natronlauge blau wird. D. wird angewandt zum Färben von chromirter Wolle und von Seide und zum Wolldruck. Die Echtheit lässt leider zu wünschen übrig. — Sch.-Jul. III. 158; Lehne, Ergänzungsband Nr. 50; Handb. 867.

Pat. 62 133, (By.); Disazofarbst. für Druck und Färberei: { [auxo. b. o- und p-Amidosalicylsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren (OH)x. — 62 932, (By.); sec. Disazofarbstoffe aus Amidosulfobenzoësäure: { [b. Amidosulfobenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Naphtol- und Dioxynaphtalin- und bestimmte Sulfosäuren derselben (OH)x. — 62 945, (By.): { [b. A.-azo] n. 1. N'amin-azo } n. 1. 8. Dioxynaphtalin. 2. 4. disulfosäure $(OH)_2$. — 63 069, (By.): { [auxo. b. Amidoanissäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren (OH)x. — 63 104, (By.): { [b. m-Amidobenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Dioxynaphtalinsulfosäure G, R oder S $(OH)_2$. — 63 274, (By.): { [auxo. b. o- und p-Amidosalicylsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Dioxynaphtalinsulfosäure G, R oder S $(OH)_2$. — 63 304, (By.): { [b. Amidophtalsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo } n. Dioxynaphtalinsulfosäure G, R, oder S $(OH)_2$. — 66 021, (By.): { [b. Xylidinmonosulfosäure (CH_3 :

$CH_3 : NH_2 = 1:3:4$) -azo] n . 1 . Naphtylamin } n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin-mono- und disulfosäure $(OH)_2$. —

Pat. 66 371, (M.): V. z. D. secundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung aus Dioxynaphtalindisulfosäure. Vom 21. Mai 1889 ab; ausgelegt 12. Aug. 1889; ertheilt 23. Nov. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. neuer, Wolle blauschwarz färbender Farbstoffe aus Dioxynaphtalindislfs. (entstanden beim Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22 038, S. 177, mit Alkali) durch Combination mit den Diazoverbindungen, welche man durch Paarung der nachbenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin und darauffolgender Diazotirung der entstandenen Producte erhält.

Die angewandten Sulfosäuren sind folgende: Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinslfs., Xylidinslfs., Amidophenolslfs., Amidoorthokresolsulfos., Amidoparakresoslfs., β-Naphtylamin-α-slfs., β-Naphtylamin-γ-slfs., β-Naphtylamin-δ-slfs., β-Naphtylamindislfs. G, β-Naphtylamindislfs. R, β-Naphtylamindislfs. Pat. 22 346, β-Naphtylamintrislfs., Naphthionsäure, Naphtalindislfs., α-Naphtylamindislfs. II, α-Naphtylamindislfs. III, α-Naphtylamintrislfs. Pat. 22 545, Benzidinslfs., Tolidinslfs.

Die erhaltenen Disazofarbstoffe zeichnen sich vor anderen, ähnlichen Combinationen nicht aus, es gelangte deshalb auch keine von ihnen in den Handel. Ihre concentrirt schwefelsauren Lösungen sind gelblichgrün bis grünblau, beim Verdünnen schlägt die Farbe meist nach violett bis blau um, ohne dass sich dabei der Farbstoff abscheidet. Die angewandte Dioxynaphtalindisulfosäure ist wahrscheinlich die 2 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure.

Pat. 66 693, (By.): { [b . A.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 2 . 4 . disulfosäure $(OH)_2$. — 66 888, (By.): { [auxo. b . p-Amido-o-phenolsulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure $(OH)_2$ (S. 186). — 68 529, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser.

Pat 69 265, (By.): V. z. D. von Baumwolle direct färbenden, secundären Disazofarbstoffen. Vom 20. Dec. 1891 ab; ausgelegt 30. Jan. 1893; ertheilt 3. Mai 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden, secundären Disazofarbstoffen mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung und $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs. in Endstellung aus den Diazoverbindungen von Dehydrothiotoluidin- bez. Primulinderivaten, darin bestehend, dass man $\alpha_1\,\alpha_4$-dioxynaphtalin-α-monoslfs. S (aus α-Naphtoldislfs. S des Pat. 40 571, S. 142, durch Verschmelzen mit Alkalien), $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-dislfs. S

(aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldislfs. S entstehenden α-Naphtoltrislfs. durch Verschmelzen mit Alkalien) bez. α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β-dislfs. (aus der im Pat. 56 058 beschriebenen α-Naphtoltrislfs. durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte combinirt, welche bei der Einwirkung von

α-Naphtylamin,
Clève's α-Naphtylaminmonoslfs. γ (Ber. 21, S. 3271),
Clève's α-Naphtylaminmonoslfs. β (Bull. de la soc. chim. 26, 447),
Clève's α-Naphtylaminmonoslfs. δ (Ber. 21, S. 3264),

bez. einem Gemisch der drei letztgenannten Säuren auf die Diazoverbindungen der folgenden Componenten entstehen:

Dehydrothio-p-toluidin (Ber. 22, S. 1064),
Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, S. 583),
Primulinbase (Ber. 22, S. 1067),
Dehydrothio-p-toluidinslfs. (Ber. 22, S. 971),
Dehydrothio-m-xylidinslfs. (Ber. 22, S. 585) bez.
Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase).

Während ganz allgemein die secundären Disazofarbstoffe nicht zu denjenigen Substanzen zu rechnen sind, welche ungebeizte Baumwolle anfärben, zeigen die sich vom Primulin und ähnlichen geschwefelten Basen ableitenden secundären Combinationen diese Eigenschaft in besonderem Maasse. Bei der Darstellung solcher Farbstoffe ist es unbedingt nothwendig, durch eine vorläufige Titration mit Nitrit zu bestimmen, wie viel von letzterem zur Diazotirung einer bestimmten Menge der zur Fabrikation zu verwendenden schwefelhaltiger Base gebraucht wird. Daraus berechnet man dann das Quantum der in Arbeit zu nehmenden Zwischen- und Endcomponenten. Weitere besondere Schwierigkeiten der Darstellung sind nicht vorhanden. Da ausserdem die im Patent genannten Farbstoffe nicht im Handel sind, so können wir eine genauere Besprechung der Darstellung dieser Substanzen, deren allgemeine Formel { [b. schwefelhaltige Base-azo] n. 1. N'amin-bez. 6. oder 7. sulfosr.-azo } n. pr. Dioxynaphtalinslfs. S $(OH)_2$ ist, übergehen.

Pat. 69 445, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser.

Pat. 70 612, Joh. Rud. Geigy & Co., in Basel: V. z. D. violettschwarzer Disazofarbstoffe aus der in dem Pat. 65 236 beschriebenen α-p-Amidophenoldislfs. Vom 17. Oct. 1891 ab; ausgelegt den 21. Juli 1892; ertheilt den 12. Juli 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Wolle dunkelviolett bis schwarz färbenden Farbstoffen durch

a) Combination der Diazoverbindung des sauren Natronsalzes der α-p-Amidophenoldislfs. des Pat. 65 236 mit α-Naphtylamin.

b) Ueberführung der entstandenen Amidoazoverbindung in ihr Diazoazoderivat und

c) Einwirkung des letzteren auf β-Naphtol, β-Naphtol-β-monoslfs. (Schäffer) und β-Naphtylamin.

Das Ausgangsmaterial, die α-p-Amidophenoldislfs., wird gewonnen nach dem Verfahren des Pat. 65 236. Man trägt 5 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin unter Rühren in 15 kg Natriumbisulfitlösung von 38° C. ein. Unter Temperaturerhöhung bis auf 55° C. geht es in Lösung. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit 23 kg conc. Salzsäure versetzt und durch Einleiten von directem Dampf 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das saure Natronsalz der α-p-Amidophenoldislfs. in langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln aus. Die freie Säure erhält man durch Zerlegen ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff als leicht in Wasser lösliche, strahlig krystallinische Masse, die Kochsalz unter Bildung ihres sauren Natronsalzes zersetzt. Aus seiner Lösung fällt Bleiacetat das in Wasser und Essigsäure unlösliche Bleisalz. Die zu gewinnende Diazoverbindung lässt sich selbst aus verdünnten Lösungen als Natronsalz in Form gelber, verfilzter Nadeln ausfällen. Die aus ihr und 1. Naphtylamin in salzsaurer Lösung entstehende Verbindung: [b. α-p-Amidophenoldislfs.-azo] n. 1. N'amin. NH_2. db. scheidet sich in stahlblauen Nädelchen ab, ist leicht zu diazotiren und dann zu combiniren. Eine solche Combination scheint als Azonigrin (Friedl. III. 555) in den Handel zu kommen.

Pat. 71 198, (M.): V. z. D. v. Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Farbstoffen. Vom 12. Juli 1890 ab; ausgelegt den 9. Februar 1893; ertheilt 30. August 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. neuen, Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Farbstoffen aus der im Pat. 69 095, S. 63, beschriebenen Dioxynaphtalindislfs. durch Combination derselben mit den Diazoazoverbindungen, welche man durch Vereinigung der nachbenannten Amidosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgende Diazotirung der entstandenen Producte erhält. Die angewandten Amidosulfosäuren sind:

Sulfanilsäure; Metanilsäure; o-Toluidinslfs.; p-Toluidinslfs.; Xylidinslfs.; Amidophenolslfs.; Amidokresolslfs.; β-Naphtylaminslfs. I; β-Naphtylaminslfs. III; α-Naphtylamindislfs. (Dahl); β-Naphtylamindislfs. G;

β-Naphtylamindislfs. R; β-Naphtylamintrislfs.; α-Naphtylamintrislfs.; β-Naphtylamin-α-dislfs. (Freund); β-Naphtylamin-β-dislfs. (Freund).

Beispiel: Darstellung des Farbstoffes:

{[b. Sulfanilsäure-azo] n. 1. N'amin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$.

19,5 kg sulfanilsaures Natron werden in etwa 250 l Wasser gelöst, mit 25 kg 30%iger Salzsäure versetzt und mit circa 7 kg Nitrit genau diazotirt. Nach beendeter Diazotirung lässt man eine 50° warme Lösung von 18 kg salzsaurem 1. Naphtylamin in 450 l Wasser unter gutem Rühren zu der abgekühlten Diazoflüssigkeit hinzulaufen, wobei die Temperatur des Gemisches etwa 25—30° annehmen soll. Innerhalb 24 Stunden hat sich das Condensationsproduct gebildet; es wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mittelst Salzsäure gereinigt; man filtrirt ab, schlämmt an und diazotirt den Amidoazofarbstoff mit genügend (ca. 7 kg) Nitrit. Die fertige Diazoazoverbindung lässt man auf eine alkalische oder mit essigsaurem Natron versetzte, titrirte Lösung von 37 kg dioxynaphtalindisulfosaurem Natron einwirken. Der abfiltrirte und getrocknete Farbstoff ist ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das sich in Wasser mit tiefblauer Farbe auflöst und Wolle im sauren Bade tiefblau bis blauschwarz, chromgebeizte blau mit stark grünem Stich anfärbt.

Nimmt man an Stelle der Sulfanilsäure: Dahl's 1. N'amindisulfosäure, so erhält man einen Farbstoff, der weit blau- bez. grünstichiger färbt. — Combinationen dieser Art scheinen nicht im Handel zu sein.

Pat. 71 202, (I.): V. z. D. v. beizenfärbenden, schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonoslfs. Vom 26. April 1892 ab. Ausgelegt am 23. Febr. 1893; ertheilt den 30. August 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche einen $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiaminrest enthalten, gekennzeichnet durch die Anwendung der Nigrotinsäure zur Combination mit 1. Naphtylamin. 4. azoverbindungen oder zur Combination mit p-Phenylendiamin und der so entstehenden Amidoazoverbindung mit α-Naphtylamin.

Die im Patentanspruch genannten Verbindungen gehören drei ganz verschiedenen Azofarbstoffklassen an, die eigentlich nicht in einem Patente vereinigt sein sollten; nämlich 1) den {[b. A.-azo] n. 1. N'amin-azo} n. Dioxynaphtalinmonoslfs.. $(OH)_2$. — und 2) den n. Dioxynaphtoësäure. $(OH)_2$ [azo-p-Phenylendiamin-azo] R — und 3) den n. Nigrotinsr.. $(OH)_2$ {[azo-p-Ph'endiam.-azo] n. 1. N'amin-azo} n. Nigrotinsr.. $(OH)_2$.

Die Dioxynaphtoëmonoslfs. oder „Nigrotinsäure“ wird nach dem Verfahren des Pat. 67 000 hergestellt, indem man zunächst durch Sulfurirung

mit 4 Theilen Oleum 24 $^0/_0$ aus der 2 . Naphtolcarbonsäure die 2 . Naphtolcarbondislfs. gewinnt und deren Natronsalz dann mit 2 Theilen Aetznatron bei 210—240^0 C. verschmilzt. Sie hat die Constitutionsformel: OH : OH : COOH : SO_3Na = 2 : 8 : 3 : 6; vergl. J. Schmid, Ber. 26, 1114.

Alle Nigrotinsäurecombinationen gehören, so weit sie Wolle zu färben im Stande sind, zu den beizenziehenden Farbstoffen; die Nüance schwankt auf Chromgrund zwischen grau und schwarz je nach der Intensität der Färbungen.

Darstellung des secundären Farbstoffes:

{ [b . m-Amidobenzolslfs.-azo] n . 1 . N'amin-azo } n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 . monoslfs. . $(OH)_2$.

9,75 kg metanilsaures Natron werden in der 10fachen Menge Wasser gelöst und dann nach Zugabe von 15 l Salzsäure 30 $^0/_0$ mit circa 3,45 kg Natriumnitrit diazotirt und unter Rühren hinzugefügt zu einer kalten, wässrigen Lösung von 8,93 kg 1 . N'aminchlorhydrat. Nach 12stündigem Rühren wärmt man auf, filtrirt den unlöslichen Zwischenkörper: [b . m-Amidobenzolslfs.-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. ab, wäscht ihn aus und löst ihn unter Zusatz von 5,3 kg Soda in 800 l Wasser auf. Zur orangegelben Lösung fügt man 3,5 kg Natriumnitrit und säuert langsam mit 18 kg Salzsäure an. Dann rührt man so lange, bis die Amidoazoverbindung vollkommen diazotirt ist und lässt sie nun einlaufen in eine durch Natriumcarbonat alkalisch gehaltene Lösung von 16,4 Theilen nigrotinsaurem Natron in der 20fachen Menge Wasser. Nach 12 stündigem Stehen erwärmt man auf 50^0 C., salzt den gebildeten Farbstoff aus und reinigt ihn durch Umfällen. Er bildet ein schwarzes, in Wasser sich leicht mit dunkelvioletter, in Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe lösendes Pulver, welches chromirte Wolle in hellen Tönen grau, in dunklen schwarz färbt.

Als erste Glieder analoger, secundärer Combinationen werden ferner angewandt: p-Amidobenzolslfs., 1 . 6 . 3-, 1 . 6 . 4-, 1 . 4 . 3-, 1 . 4 . 2-Methylamidobenzolslfs., 1 . Amidobenzol . 3 . 4 . dislfs., o-Toluidindislfs. (aus der 1 . 6 . 4-Säure), p-Toluidindislfs. (aus der 1 . 4 . 2-Säure), Xylidinslfs. (aus Nitroxylolslfs.), p-Amidophenoldislfs., m-Amidobenzoësäure, β-N'amindislfs. (Gemisch: Pat. 20760), β-N'amindislfs. (aus Brönnersäure), α-N'amindislfs. (Pat. 41957), β-N'amintrislfs.

Pat. 78937, (By.), Zwk. { [inact. b . Acet-p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . Monoalkyldioxynaphtalinslfs. $(OH . o . R)_2$. —

Pat. 83572, (C.): V. z. D. v. secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminslfs. in Mittelstellung enthalten. 10. Dec. 1891; 8. Oct. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminslfs. in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass Diazokörper, mit jener Säure gekuppelt, die entstehenden Amidoazosulfosäuren weiter diazotirt und mit Phenolen oder Aminen verbunden werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

a) die Diazoverbindung von Anilin, p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Naphthionsäure mit $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazomono- bez. -dislfs. verbunden werden mit β-Naphtoldislfs. R, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolslfs., γ-Amidonaphtolslfs.,

b) die Diazoverbindungen von $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$- oder $\alpha_1 \beta_3 \alpha_4$-Naphtylamindislfs. mit $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminslfs. combinirt, und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazotrislfsrn. verbunden werden mit β-Naphtol, $\beta_1 \beta_3$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R,

c) die Diazoverbindung von p-Amidosalicylsäure mit $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, und die Diazoverbindung der entstehenden Diazoazosulfocarbonsäure verbunden wird mit β-Naphtol, $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_4 \beta_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$-Naphtoldislfs., α-Naphtylamin, Aethyl-α-naphtyl-amin, γ-Amidonaphtolslfs.

Als Mittelglieder bei der Darstellung von n. sec. Disazofarbstoffen kann man diejenigen 1. Amidonaphtalinslfs. benutzen, deren Sulfogruppen in 6- oder 7-Stellung sich befinden. Letztere Säure hat in Pat. 73 901 bereits Anwendung gefunden zur Darstellung von {[n. 1. 4. N'aminslfs.-azo] n. 1. 7. N'aminslfs.-azo} Amine NH_2. Aber auch die 1. 6-Säure liefert werthvolle Combinationen, z. B.:

Darstellung von {[n. 1. Amidon'alin-azo] n. 1. 6. N'aminslfs.-azo} n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH:

14,3 k α-Naphtylamin werden diazotirt, und die Diazoverbindung in die Lösung von 25 kg des Natronsalzes der 1. 6. Naphtylaminslfs. eingetragen. Man lässt am besten 12 Stunden lang rühren oder so lange, bis die Diazoverbindung verschwunden ist, kann aber auch den Kuppelungsprocess beschleunigen, indem man die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abstumpft. Die ausgeschiedene Amidoazosulfosäure wird dann in verdünnter Natronlauge gelöst, mit 7 kg Nitrit versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die Diazoazonaphtalinslfs. ist schwer löslich. Sie wird abfiltrirt, aufgeschlämmt und in die alkalisch gehaltene Lösung von 2. N'ol. 3. 6. dislfs. eingetragen. Der Farbstoff färbt Wolle blauschwarz.

Amidoazoverb. aus folgenden Aminen und 1.6.Naphtylaminslfs.	wieder diazotirt und combinirt mit	färben Wolle im sauren Bade
Anilin	2.N'ol.3.6.dislfs. R	violettschwarz
desgl.	1.4.Naphtolslfs. N und W	desgl.
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	grauschwarz
Anilinsulfosäure	2.N'ol.3.6.dislfs. R	violettschwarz
desgl.	1.4.Naphtolslfs.	desgl.
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	grauschwarz
p-Toluidin	2.N'ol.3.6.dislfs. R	violettschwarz
desgl.	1.4.Naphtolslfs.	desgl.
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	grauschwarz
o-Toluidinsulfosäure	2.N'ol.3.6.dislfs. R	schwarzviolett
desgl.	1.4.N'olslfs. N und W	desgl.
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	grauschwarz
Amidosalicylsäure	2.Naphtol	blauschwarz
desgl.	2.7.Dioxynaphtalin	blauschwarz röthlich
desgl.	1.4.N'olslfs. N und W	blauschwarz
desgl.	1.3.N'olslfs.	desgl.
desgl.	1.3.7.N'oldislfs.	schwarzblau
desgl.	1.Amidonaphtalin	violettschwarz
desgl.	Aethyl.1.amidon'alin	blauschwarz
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	schwarzgrün
1.4.Naphtylaminslfs.	2.N'ol.3.6.dislfs. R	blauschwarz
desgl.	1.4.N'olslfs. N und W	desgl.
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	tiefschwarz
1.Amidon'alin.3.7.dislfs.	2.Naphtol	violettschwarz
desgl.	2.N'ol.6.slfs. Sch.	desgl.
desgl.	2.N'ol.3.6.dislfs. R	blauschwarz
2.Amidonaphtalin	2.N'ol.3.6.dislfs. R	schwarz
desgl.	1.4.N'olslfs. N und W	schwarz röthlich
desgl.	2.Amido.8.n'ol.6.slfs.	tiefschwarz
2.Amidon'alin.6.7.dislfs.	2.Naphtol	violettschwarz
desgl.	2.N'ol.6.slfs.	desgl.
desgl.	2.N'ol.3.6.dislfs. R	blauschwarz

Pat. 84 460, (K.): {[b.Anilin, p-Toluidin-azo] n.1.Naphtylamin.7.slfs.-azo} n.R. (OH), S. 354. — 85 233, (G); vergl. (b) n.OH.Fbst. S. 154. — 87 973, (C.); Zwk. {[act. und inact. b.p-Phenylendiamin-azo] n.1.N'amin.7.slfs.-azo} n.R. OH. — 88 595, (B.); Zwk. z. D. v. complicirten Abkömmlingen des Benzidins nach der Oxydationsmethode. —

Pat. 92 799, (By.): V. z. D. neuer, sec. Disazofarbstoffe. Siebenter Zusatz zu Pat. 61 707 vom 8. Oct. 1889; 19. Febr. 1892; 5. Juni 1897.

Patentanspruch: Neuerung in d. V. des Pat. 61 707 und der Zusätze desselben zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des zur Erzeugung dieser Disazofarbstoffe als Mittelcomponente benutzten α-Naphtylamins hier die α_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure bez. α_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs. verwendet und demgemäss die aus den Diazoderivaten von Aminen, Amidosulfosäuren, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Nitraminen oder Amidoazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe durch Kuppeln mit den genannten α-Naphtylamin-β-slfs. erhältlichen Amidoazoproducte weiter diazotirt und mit der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monoslfs., $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\alpha_3 \beta_1$-dislfs. bez. $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. combinirt.

Das V. z. D. schliesst sich ganz eng an dasjenige des Hauptpatentes an. Es wurden gewonnen die folgenden Combinationen: (Tab. S. 353.)

II. Gattung: ((b) n) n . NH_2 . sec. Fbst. (I. 74).

II. Art: ((b) n) n . NH_2 . Farbst. (I. 74).

Pat. 41 510, (By.): {[b . p-Sulfanilsäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} n . Alkyl . 2 . Naphtylaminsulfosäure . NH . R, S. 333. —

Pat. 48 924, (By.): V. z. D. direct schwarz färbender Azofarbstoffe. Vom 6. Oct. 1888; ausgelegt 17. Jan. 1889; ertheilt 7. Aug. 1889.

Patentanspruch: V. z. D. v. Wolle direct schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoverbindungen der Amidoazoverbindungen, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf die Diazoverbindungen der Disulfosäuren des Anilins, Toluidins, β-Naphtylamins, sowie der durch weiteres Sulfuriren von Amidonaphtalinazobenzolmonosulfosäure erhaltenen Amidonaphtalinazobenzoldislfs. erhalten werden, mit Phenyl-α-naphtylamin und Tolyl-α-naphtylamin vereinigt werden.

Das Wesentliche dieses Patentes ist die Vereinigung der diazotirten Amidoazoverbindung mit dem alphylirten 1 . Naphtylamin. Während z. B. die Verbindungen {[b . Anilindisulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} n . R-salz (OH) oder {[b . Anilindisulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} n . 1 . Naphtylamin (NH_2) Wolle rothviolett bis bläulichviolett färben, liefert das

Jet-Schwarz R: (By.), die Combination: {[b . Anilindisulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} n . Phenyl . 1 . N'amin (NH . C_6H_5) Schwarzfärbungen mit viel bläulicherem Ueberschein. Der Farbstoff wird dargestellt, indem man die nach bekannter Methode erhaltene krystallinische Diazoazoverbindung: {[b . Anilindislfs.-azo] n . 1 . N'amin . n = n} abfiltrirt und in alkoholischer Lösung mit Phenyl . 1 . N'amin zusammenlegt. Nach 24stündigem Rühren wird schwach erwärmt, die schwerlösliche Farbsäure

diazotirte Base der a) Benzolreihe	combinirt mit 1 . Naphtylamin-	diazotirt und comb. mit 1 . 8 . dioxyn'alin-	Wollfärbung im sauren Bade
Anilin	6 . sulfosäure	4 . sulfosäure	schwarzblau
p-Toluidin	desgl.	desgl.	desgl.
Xylidin	desgl.	desgl.	grünl. schwarzblau
Anilin	7 . sulfosäure	desgl.	schwarzblau
o-Toluidin	desgl.	desgl.	gräul. schwarzblau
p-Toluidin	desgl.	desgl.	desgl.
Xylidin	desgl.	desgl.	indigblau
o-Anisidin	desgl.	desgl.	blau
p-Phenetidin	desgl.	desgl.	grünblau
m-Nitranilin	6 . sulfosäure	desgl:	schwarzblau
desgl.	7 . sulfosäure	desgl.	graublau
p-Nitranilin	desgl.	desgl.	rothblau
p Sulfanilsäure	6 . sulfosäure	desgl.	graublau
desgl.	desgl.	2 . 4 . disulfosäure	dunkelblau
b) Naphtalinreihe	(die Fbst. gehören zu den ((n) n) n . OH . Fbst. S. 359):		
1 . Naphtylamin	7 . sulfosäure	4 . sulfosäure	graugrün
2 . Naphtylamin	desgl.	desgl.	dunkelgrün
1 . Naphtylamin	desgl.	2 . 4 . disulfosäure	violettgrau
2 . Naphtylamin	desgl.	desgl.	desgl.
1 . Naphtylamin	desgl.	3 . 6 . disulfosäure	bräunl. olive
1 . N'amin . 3 . slfs.	6 . sulfosäure	4 . sulfosäure	schwarzblau
2 . N'amin . 6 . slfs.	7 . sulfosäure	desgl.	grünlich grau
1 . N'amin . 4 . slfs.	desgl.	2 . 4 . disulfosäure	dunkelgrün
1 . N'amin . 7 . slfs.	desgl.	desgl.	dunkel blaugrün
1 . N'amin . 6 . slfs.	desgl.	desgl.	bräunlich olive
1 . N'amin . 7 . slfs.	desgl.	3 . 6 . disulfosäure	graublau
1 . Amido . 5 . n'ol.	desgl.	4 . sulfosäure	violettgrau
{[(b) b] n} n	Secundäre Disazofarbstoffe II. Ordnung:		
Amidoazobenzol	1 . N'amin . 7 . slfs.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . sulfosäure	braun
Amidoazotoluol	1 . N'amin . 6 . slfs.		bräunlich grau
desgl.	1 . N'amin . 7 . slfs.		grünlich grau

abfiltrirt, mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen und dann in das Farbsalz umgewandelt.

Jet-Schwarz dient zum Färben von Wolle, Gloria und Seide. Man färbt in schwach essigsaurem oder neutralem Bade mit Kochsalz, oder besser noch mit essigsaurem Ammonium auf, und zwar in Holzkufen, da Gegenwart von Metall den Farbstoff theilweise zerstört. Ein bedeutender Nachtheil ist, dass das Bad nicht erschöpft wird, da hierdurch die Färberei werthvoller

Waare nur geübten Händen anvertraut werden kann. Die Lichtechtheit der schwarzen Färbungen ist befriedigend, ihre Wasserechtheit auf Gloriaseide sehr gut. Jet-Schwarz kommt als schwarzes Pulver, welches in Wasser oder Alkohol violett löslich ist, in den Handel. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen schwarzen, Natronlauge einen violetten Niederschlag. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, Wasserzusatz fällt ihn grünlich schwarz aus. — Sch.-Jul. III. 150; Lehne Nr. 100; Handb. 741; Hummel-Kn. 309; Lefèvre 237; Amerik. Pat. 425 885; Engl. Pat. 14 442/88; Franz. Pat. 193 430.

Pat. 51 504, (By.): {[auxo. b. o- und p-Amidosalicylsäure, o-Amido-m-kresolcarbonsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. Naphtylaminslfs.. NH_2; vergl. Diamantschwarz, S. 342. — 55 649, (By.): {[auxo. b. Amido-p-oxybenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. Naphtylaminslfs.. NH_2; vergl. 1. Art S. 343. — 58 415, (By.): {[b. Amidophtalsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo] n. 2. Naphtylaminslfs.. NH_2. — 59 081, (By.): {[b. m-Amidobenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. Naphtylaminslfsrn.. NH_2. — 60 440, (By.): {[auxo. b. Amidosulfosalicylsäure, -sulfo-m-kresolcarbonsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. Phenyl. 1. naphtylamin- und Naphtylaminslfsrn.. NH_2. — 62 132, (By.): {[auxo. b. Amidosulfo-salicylsäure, -m-kresolcarbonsäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. Monomethyl- und -äthyl. 1. Naphtylamin. NH. R. — 62 932, (By.): {[b. Amidosulfobenzoësäure-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. 1. Naphtylamin und 1. N'amin. 4. slfs.. NH_2. — 68 529 (By.): Erzeugung secundärer Disazofarbstoffe auf der Faser. — 69 445, (By.): desgl. — 70 612, Geigy in Basel: {[b. o- und p-Amidophenoldislfs.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. 2. Naphtylamin. NH_2 (S. 346). — 71 015, (By.): Erzeugung von „Polyazofarbstoffen“ auf der Faser. — 83 572, (C.); vergl. 1. Art (S. 349). —

Pat. 84 460, (K.). V. z. D. v. secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminslfs. in Mittelstellung enthalten. 10. Dec. 1891; 22. Nov. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, gemäss dem durch Pat. 73 901 (S. 367) geschützten Verfahren, darin bestehend, dass

a) unsulfirte Diazokörper oder Diazosulfosäuren mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazomono- bez. -polysulfosäuren weiter diazotirt und mit Phenolen gekuppelt werden;

b) Diazocarbonsäuren mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazocarbonsäuren weiter diazotirt und mit Phenolen oder Aminen zusammengelegt werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

die Diazoverbindungen von Anilin, p-Toluidin, α- oder β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure mit $\alpha_1 \beta_4$-N'aminslfs. combinirt, und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazomono- bez. -disulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtoldisulfosäure R, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure;

die Diazoverbindungen von $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$- oder $\beta_1 \beta_2 \beta_4$-Naphtylamindisulfosäure mit $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazotrisulfosäuren verbunden werden mit β-Naphtol, $\beta_1 \beta_3$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R;

die Diazoverbindung von p-Amidosalicylsäure mit $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, und die Diazoverbindung der entstehenden Diazoäzosulfocarbonsäure verbunden wird mit β-Naphtol, $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1 \beta_2$-Naphtolsulfosäure, $\alpha_1 \beta_2 \beta_4$-Naphtoldisulfosäure, α-Naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Die Farbstoffe, welche Amine als Endcomponenten enthalten, sind schwefelunecht und durchweg sehr säureunbeständig, d. h. sie zersetzen sich beim Kochen im sauren Färbebade. Stehen an deren Stelle jedoch Phenole, so bekommt man vollkommen säureechte Producte, mit denen man geschwefelte Wolle färben kann, und die auch der schwefligen Säure widerstehen, wenn die gefärbte Wolle zugleich mit der ungefärbten der Schwefelbleiche ausgesetzt wird. Wird andererseits Amidosalicylsäure als erstes Glied verwandt, so erlangen die Producte die werthvolle Eigenschaft chromgebeizte Wolle zu färben und sich, wenn direct gefärbt, durch Chromsalze oder Chromate nachträglich fixiren zu lassen. Solche Färbungen sind dann vollkommen walkecht. (Tabelle S. 256 und 257.)

III. Art: ((b) n) n . NH_2 . OH . sec. Farbst. (I. 74).

Pat. 58 699, (C.): { [b . Sulfanils., o-Toluidinslfs., Anilindislfs.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH . db; siehe IV. Art S. 368. — 62 134, (By.): { [auxo. b . o- und p-Amidosalicyl-, o-Amido-m-kresolcarbonsäuren-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH . db. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 68 529, (By.): desgleichen. — 69 445, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen. — 77 703, (By.); vergl. (b) n . NH_2 . OH . db . Farbst., S. 217. — 83 572, (C.); vergl. I. Art, S. 349. — 84 460, (C.); vergl. I. Art, S. 354. — 88 595, (B.); Darstellung complicirter Abkömmlinge des Benzidins nach der Oxydationsmethode. —

Vergleich der verschiedenen Farbstoffgruppen:

Mittlere Componente: 1 . Amidonaphtalin . 7 . sulfosäure.

			Verhalten der Färbungen auf Wolle gegen			
	Erste Componente	End-componente	Mineral-säuren	schweflige Säure	Chrom-beizen	Licht
Pat. 73 901	1 . 4 . N'aminslfs.	1 . Naphtylamin	beim Kochen zersetzt	wird braun	unver-ändert	licht-unecht
	desgl.	Alkyl . 1 . naph-tylamin	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	desgl.	Phenyl.1.naph-tylamin	sehr leicht zersetzlich	wird gelb	desgl.	desgl.
	desgl.	2 . Naphtylamin	desgl.	desgl.	wird zerstört	desgl.
	desgl.	Alkyl . 2 . naph-tylamin	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Vorstehendes Pat. 84460	1 . 4 . N'aminslfs.	2 . N'ol . 3 . 6 . di-sulfosäure	unver-ändert	unver-ändert	unver-ändert	unver-ändert
	desgl.	1 . 4 . N'olsulfo-säure	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
	desgl.	2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . sulfosr.	desgl.	wird etwas röthlicher	desgl.	hervor-ragend lichtecht
	p-Amidosalicylsr.	α-N'amin und dessen Aethyl-prod.	bei chromirten Färbungen unverändert		die Intensität wird erhöht und die Färbungen walkecht	lichtecht
	desgl.	N'ol und dessen Sulfosäure	unver-ändert	unver-ändert		desgl.
	desgl.	2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . sulfosr.	bei chromirten Färbungen unverändert			desgl.

III. Gattung: ((n) n) b . sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 74).

I. Art: ((n) n) b . OH . sec. Farbst. (I. 74). — Ohne Bedeutung!

II. Art: ((n) n) b . NH_2 . sec. Farbst. (I. 74).

Pat. 52 616, Alcide François Poirrier und Daniel August Rosenstiehl in Paris. V. z. D. schwarzfärbender Azofarbstoffe. Vom 26. März 1889 ab; ausgelegt 25. Oct. 1889; ertheilt 1. Juli 1890.

Farbstoffe aus unsulfurirten Diazoverbindungen:

...... combinirt mit 1 . Naphtylamin . 7 . slfs. und dann mit	Diazoverbindung von			
	Anilin	p-Toluidin	α-N'amin	β-N'amin
	färbt Wolle im sauren Bade:			
2. Naphtol . 3 . 6 . dislfs. R.	violettschwrz.	violettschwrz.	blauschwarz	schwarz
1 . 4 . Naphtolsulfosr.	desgl.	desgl.	röthl. schwarz	röthl. schwarz
2. Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs.	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz	tiefschwarz
	Sulfanilsäure	o-Toluidin-sulfosäure	1 . 4 . N'amin-sulfosäure	
	färbt Wolle im sauren Bade:			
2. Naphtol . 3 . 6 . dislfs. R.	violettschwrz.	violettschwrz.	blauschwarz	
1 . 4 . Naphtolsulfosr.	desgl.	desgl.	desgl.	
2. Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs.	grauschwarz	grauschwarz	tiefschwarz	
	1 . N'amin . 3 . 7 . dislfs.	2 . N'amin . 3 . 7 . dislfs.		
	färbt Wolle im sauren Bade:			
2 . Naphtol	violettschwrz.	violettschwrz.		
2 . 6 . Naphtolsulfosr.	violettschwrz.	violettschwrz.		
2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs.	blauschwarz	blauschwarz		

Patentanspruch: V. z. D. schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man α-Naphtylamindisulfosäure, Anilindisulfosäure, p-Sulfanilsäure oder m-Sulfanilsäure mit α-Naphtylamin combinirt, die so erhaltenen Verbindungen diazotirt und das aus α-Naphtylamindisulfosäure erhaltene secundäre Diazoderivat mit Diphenyl- oder Ditolyl-m-phenylendiamin, die aus den übrigen drei genannten Säuren gewonnenen secundären Diazoderivate aber nur mit Diphenyl-m-phenylendiamin vereinigt.

Die dialphylirten m-Diamine gewinnt man, wenn man Resorcin mit Anilin oder o-Toluidin oder die m-Diamine mit den Phenolen bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Chlorzink erhitzt. Führt man sie als Endglieder in secundäre Disazofarbstoffe ein, so erhält man Farbstoffe, die sich durch grosse Färbekraft auszeichnen und Wolle in schwarzen Nüancen licht- und seifenecht anfärben. Im Handel ist das

Anthracitschwarz B: (C.); Noir nouveau: (P.), oder Phenylenschwarz: (P.). Es ist das Natriumsalz der Combination: {[n.1.

N'amin . 4 . 7 . (bez. 3 . 6) dislfs.-azo] n . 1 . N'amin-azo } b . Diphenyl-m-phenylendiamin . $(NH . C_6H_5)_2$. Das Ausgangsmaterial, die 1 . Naphtylamindisulfosäure, wird erzeugt, indem man 1 Theil 1 . 4 . N'aminsulfosäure mit 4 Theilen Oleum 30 % bei mittlerer Temperatur sulfurirt. Man giesst die Schwefelsäureschmelze in Wasser. Die sich beim Stehenlassen abscheidende Disulfosäure wird filtrirt und ohne weitere Reinigung verwandt. Die Combination des daraus erhaltenen Diazoazokörpers: { [n . N'amin-dislfs.-azo] n . 1 . N'amin . n = n } mit Diphenyl-m-phenylendiamin wird in alkoholischer Lösung vorgenommen. Die vorhandene Salzsäure bindet man durch Zusatz von Natriumacetat, wodurch man die Reaction beschleunigt. Das Phenylenschwarz wurde 1888 von Rosenstiehl erfunden. Es färbt ungebeizte Wolle unter Zusatz von 10 % Essigsäure 5° B. grau bis schwarz mit blauem Ueberschein, die Färbungen sind sehr walkecht, man benutzt es deshalb auch in der Filzfärberei. Es wird zusammen verfärbt mit Diaminechtroth F und Anthracengelb C und mit Fluorchrom nachbehandelt. — Sch.-Jul. III. 152; Handb. 740; Lefèvre 251, 411, 462, 463; Färberzeitung 1890/91: 306, 353; 1891/92: 146, 400; Amer. Pat. 502 912; Franz. Pat. 196 793; ausserdem cf. D. R. P. 61 202; Engl. Pat. 7977/89; Franz. Pat. 197 963.

Pat. 61 202, (C.): V. z. D. schwarzfärbender Azofarbstoffe. — Vom 16. April 1889 ab; ausgelegt 2. Febr. 1891; ertheilt 13. Jan. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass:

1. dimethylirtes oder diäthylirtes m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 27 346 entstehen;

2. m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, Aethyl-m-Oxydiphenylamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und der α-Naphtylamindisulfos. (Pat. 27 364, S. 209, und 41 957) entstehen;

3. Diphenyl-m-phenylendiamin und Di-o-tolyl-m-phenylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-disulfos., α-Naphtylamindislfs. (Pat. 27 346) und β-Naphtylamintrislfs. (aus der Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038, S. 177) entstehen;

4. Di-p-tolyl-m-phenylendiamin, Diphenyltoluylendiamin, Di-p-tolyltoluylendiamin mit den Diazoazosulfosäuren combinirt werden, welche aus

den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate der β-Naphtylamin-γ-dislfs.; α-Naphtylamindislfs. (Pat. 27 346 und 41 957) und der β-Naphtylamintrislfs. (aus der Naphtoltrislfs. des Pat. 22 038) entstehen.

Pat. 61 202 (S. 358) deckt sich im Wesentlichen mit dem Poirrier und Rosenstiehl'schen Pat. 52 616 (S. 356). Das Anthracitschwarz B. Casellas: { [n . 1 . N'amin . 3 . 6 . disulfosäure-azo] n . 1 . N'amin-azo } b . Diphenyl-m-phenylen-diamin . $(NH . C_6H_5)_2$ unterscheidet sich von dem S. 357 beschriebenen Phenylenschwarz Poirrier's: { [n . 1 . N'amin . 4 . 7 . disulfosäure] n . 1 . N'amin-azo } b . Diphenyl-m-phenylendiamin . $(NH . C_6H_5)_2$ nur, wie ersichtlich, durch die Stellung der Sulfogruppen im Anfangsgliede des Moleküls. Es hat vor diesem den Vortheil, sich in der Fabrikation etwas billiger zu stellen, da die 1 . N'amin . 3 . 6 . disulfosäure auf sehr einfachem Wege gewonnen werden kann, indem man die Naphtalin . 3 . 6 . disulfosäure nitrirt und dann reducirt, während die Darstellung der 1 . N'amin . 4 . 7 . disulfosäure als Ausgangsmaterial die reine Naphthionsäure erfordert. Alle oben genannten Combinationen zeichnen sich durch sehr gute Walkechtheit ihrer Wollfärbungen und auch durch einige Affinität zur Baumwollfaser aus. — Friedl. III. 550; Sch.-Jul. III. 152; Franz. Pat. 197 963; Engl. Pat. 7977/89.

III. Art: ((n) n) b . NH_2 . OH . sec. Farbst. I. Ord. (I. 74).

Pat. 61 202; s. vorhergehende Art: { [n . Naphtylaminsulfosäuren-azo] n . 1 . Naphtylamin - azo } auxo. b . m - Oxydiphenylamin, -phenyltolylamin, Aethyl-m-oxydiphenylamin . NH . R . OH (S. 358). —

IV. Gattung: ((n) n) n . sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 74).

I. Art: ((n) n) n . OH . sec. Farbst. I. Ord. (I. 74).

Pat. 39 029, (C.): V. z. D. schwarzblauer Azofarbstoffe. Vom 3. Juli 1885.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzblauer Azofarbstoffe durch Combination der 1 . und 2 . Naphtolmono- und disulfosäuren mit Diazoderivaten derjenigen Körper, welche durch Einwirkung der Diazo-1 . und 2 . naphtalinmono-, di- und trisulfosäuren auf 1 . Naphtylamin entstehen.

Die durch dieses Patent geschützten Farbstoffe sind in ihren ersten Gliedern bereits 1882 von Glaser (B.) und Limpach (M.) unabhängig von einander dargestellt und auf ihre technische Verwerthung allseitig geprüft worden, so dass der § 5 des Patentgesetzes von ihnen in Anspruch genommen werden konnte. Wie bereits in der „Systematik“ angedeutet worden ist,

gehören die nach dem Verfahren dieses Patentes hergestellten Combinationen ganz ohne allen Zweifel zu den nationalökonomisch wichtigsten Farbstoffen der Azofarbstofftechnik, da sie im Stande sein werden, den erbitterten Streit gegen das natürliche Blauholzschwarz im Verein mit Palatinschwarz (S. 288) zu Gunsten des Kunstproductes auszukämpfen.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, dass blauschwarze Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften erhalten werden, wenn Naphtolsulfosäuren mit denjenigen Diazoazonaphtalinsulfosäuren in Verbindung treten, welche durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäuren auf 1. Naphtylamin und Diazotiren dieser Amidoazonaphtalinsulfosäuren entstehen.

Die durch Sulfurirung von Amidoazonaphtalin dargestellten Amidoazonaphtalinsulfosäuren lassen sich nicht mit dem gleichen Erfolg verwenden.

Die Reactionen zur Darstellung der Amidoazonaphtalinsulfosäuren und deren Ueberführung in Diazoazoverbindung verlaufen am glattesten bei Verwendung der Naphtylamindisulfosäuren, während die Monosulfosäuren weit schlechter, zum Theil gar nicht nach der angedeuteten Richtung hin reagiren.

Die Darstellung soll an folgenden, leicht zu verallgemeinernden Beispielen gezeigt werden:

1. 35 kg irgend eines der 1. oder 2. naphtylamindisulfosauren Natronsalze, in 300 l Wasser gelöst, werden mit 30 kg Salzsäure angesäuert und nach dem üblichen Titrationsverfahren genau in die Diazoverbindung übergeführt, d. h. soviel Nitritlösung hinzugefügt, bis eine dauernde Einwirkung der Reactionsflüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier zu erkennen ist. Man verbraucht etwa 7 kg Natriumnitrit. Man lässt dann die Lösung von 18 kg salzsaurem 1. Naphtylamin in 500 l Wasser unter beständigem Rühren zulaufen. Das dunkelviolette Reactionsproduct bleibt je nach der Natur der angewandten Disulfosäure entweder in Lösung oder scheidet sich sofort aus. Nach 12stündigem Rühren werden 12 kg Salzsäure und die gleiche Menge Nitrit wie sie zuerst verwandt worden war, hinzugefügt. Nach mehreren Stunden lässt man dann die fertig gebildete Diazoazoflüssigkeit einlaufen in eine gut sodaalkalisch gehaltene Lösung von 25 kg naphtolmonosulfosaurem oder 36 kg naphtoldisulfosaurem Natrium. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen.

2. 25 kg 2.8. naphtylaminsulfosaures Natron werden wie in 1 diazotirt und mit 1. Naphtylamin combinirt, das schwer lösliche Reactionsproduct abfiltrirt, angeschlemmt und durch Natronlauge in Lösung gebracht. In diese Lösung giebt man bei 30° C. zuerst 7 kg Nitrit, dann 30 kg Salzsäure. Die Farbstoffbildung geschieht wie unter 1 angegeben worden ist.

Wird in diesen Beispielen als Naphtolsulfosäure die 1. oder 2. Naphtolsulfosäure Schäffers oder eine der Sulfosäuren der Pat. 26012 (S. 137) u. 32291 (S. 139) angewandt, so erhält man bläulicher nüancirte, bei Anwendung der 2. Naphtol. 3. 8. disulfosäure oder eine der Säuren der Pat. 18027 und 22038 röthlicher nüancirte Farbstoffe.

Die Wahl der Naphtylaminsulfosäure hat, wie schon angedeutet, Einfluss auf den Verlauf der Reaction, auf die Löslichkeit und die Färbeeigenschaften des Productes. Die isomeren 1. Naphtylaminsulfosäuren (Witt, Ber.: 19, 55), die 2. Naphtylaminmonosulfosäuren der Pat. 20760 (2.8.), 29084 (2.5.), S. 179, und 22547 (2.6.), S. 178, und die durch Reduction der Nitronaphtalinmonosulfosäuren (1.4.) und (1.5.) erhaltenen Säuren liefern in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Producte. Die 1. Naphtylamin. 4. 6. bez. 4. 7. dislfs., die Trisulfosäure des Pat. 22545, die 2. Naphtylamin. 6. 8. dislfs. des Pat. 35019 oder diejenigen Säuren, welche durch Umsetzen der beiden 2. Naphtoldislfs. R und G und der 2. Naphtoltrislfs. mit Ammoniak entstehen, sowie schliesslich die aus der Nitronaphtalindislfs. gewonnenen Säuren führen zu Farbstoffen, welche in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich sind.

Die wichtigsten Farbstoffe dieses Patentes sind unter dem Namen Brillantschwarz B: (B.) und Naphtolschwarz B: (C.): {[n. Naphtylamindislfs.-azo] n. 1. N'amin-azo} n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH im Handel. Blauschwarzes Pulver, in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich. Mit viel Salzsäure entsteht ein rothvioletter, durch NaOH ein blauer Niederschlag; beide lösen sich wieder auf Wasserzusatz. Schwefelsäure löst Brillantschwarz grün, beim Verdünnen bildet sich zunächst ein blauer, dann rothvioletter Niederschlag. B. wurde erfunden von Glaser, ausgearbeitet von Bülow.

Es wird angewandt zum Färben von Wolle in leichten und dichten Stoffen, viel gebraucht in der Hutfärberei und zum Drucken. Zum Nüanciren des an und für sich röthlichen Schwarz dienen Zusätze von Naphtolgrün, Thiocarmin, Säuregrün, Säuregelb u. s. w. Mit 2,4 % Brillantschwarz B und 1,5 % Alkaliviolett wird ein schönes dunkles Marineblau erhalten. Es kommt vollkommen ungemischt als Marke B und 3B in den Handel. Brillantschwarz BL und BD, von Bülow erfunden, eignen sich besonders für Wolldruck, E und G sind Mischfarben für Schwarzfärberei. Sch.-Jul. III. 157; Lehne Nr. 106; Handb. S. 736; Nietzki 68; Friedl. I. 451; Schultz, Chem. II. 252.

Ferner: Naphtolschwarz 6B: (C.) (D.); Noir Naphtole 6B: (M. Ly.): {[n. 1. Naphtylamin. 4. 7. dislfs.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH: Schwarzes Pulver, welches in Wasser mit violett-

blauer Farbe löslich ist; Salzsäure verändert die Lösung nicht, NaOH macht sie schwarzblau. N. ist in Schwefelsäure mit grünlich schwarzer Farbe löslich. Es wird zum Färben von Wolle als Garn und im Stück verwandt. Es ist sehr gut licht- und schwefligecht, widersteht der Walke aber nicht. — Sch.-Jul. III. 154; Lehne Nr. 104; Handb. S. 736; Nietzki S. 68; Amer. Pat. 345 901; Engl. Pat. 9214/85; Franz. Pat. 170 342; Ital. Pat. 19 796.

Azoschwarz O: (M.); Blauschwarz B: (B.): {[n.2.N'aminsulfosäure-azo] n.1.Naphtylamin-azo} n.2.N'ol.3.6.dislfs..OH: Blauschwarzes Pulver, welches in Wasser mit blauvioletter Farbe etwas schwerer löslich ist als Brillantschwarz B und 3B. Durch Salzsäure und Natronlauge entstehen blaue Niederschläge; in conc. Schwefelsäure löst es sich grün. Es wird für Färbereizwecke in kochend heissem Wasser, nicht in der sauren Färbeflotte gelöst. Man färbt Wolle, indem man mit 15 % Glaubersalz ankocht, und nach $^1/_2$ Stunde langsam 4 % Schwefelsäure zugiebt, oder aber mittelst 20 % Glaubersalz und 10 % Essigsäure. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt. Man geht bei 30 bis 40° C. ein, treibt bis zum Kochen und färbt bei etwa 95° C. in einer Stunde aus. Es ist wesentlich licht-, trag- und säureechter als Blauholz. Auch in der Papierfabrikation findet es einige Anwendung. — Sch.-Jul. III. 155; Lehne Nr. 105; Handb. 738; Die Theerfarbstoffe der „Farbwerke" Höchst; Friedl. I. 451; Lefèvre 253.

Pat. 50 907, (C.): Es werden diazotirt die β-Naphtylamin-δ-dislfs., oder die 1.Naphtylaminsulfosäuren der Pat. 40 571 und 45 776 (Dahlsche Disulfosäuren) und dann combinirt mit 1.Naphtylamin; die entstandenen Amidoazofarbstoffe behandelt man auf's Neue mit salpetriger Säure und legt sie zusammen mit 2.Naphtol.3.6.dislfs., und 2.Naphtol-δ-disulfosäure, 1.Naphtoldisulfosäuren der Pat. 40 571 und 45 776 oder mit 2.7.Dioxynaphtalin (s. S. 365).

Pat. 61 707, (By.): {[n.Naphtylaminslfs.-azo] n.1.Naphtylamin-azo} n.pr.1.8.Dioxynaphtalin.4.slfs..(OH)$_2$. — 62 945, (By.): {[n.div. Naphtylaminslfs.-azo] n.1.Naphtylamin-azo} n.1.8.Dioxynaphtalin.2.4.dislfs..(OH$_2$). — 65 143, (M.): Amidoazonaphtalintrisulfosäure weiter diazotirt und combinirt mit 1.Naphtol.3.6.8.trisulfosäure.(OH).

Pat. 65 273, (D.): V. z. D. eines schwarzen, secundären Disazofarbstoffes aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure. Vom 22. Nov. 1891. Ausgelegt am 20. Juni 1892; ertheilt den 5. Oct. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. eines schwarzen, secundären Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der α-Amidoacetnaphtalid-

monoslfs. mit α-Naphtylamin combinirt, die so entstandene Amidoazoverbindung abermals diazotirt und mit β-Naphtoldislfs. R. combinirt.

Da sich 1.4. Naphtylendiamin durch Nitrit sofort in Naphtochinon umwandelt, so muss man, um zu seinen (act. n) Monoazofarbstoffen zu gelangen, den schon in Pat. 67426 (S. 190) oder 68022 (S. 192) beschriebenen Umweg benutzen und vom 1.4. Amidoacetnaphtalid ausgehen. Für manche Combinationen ist es vortheilhaft, sich der Sulfosäure des Diamins zu bedienen, die entsteht, indem man 1 Theil schwefelsaures 1.4. Amidoacetnaphtalid bei 25° C. in 4 Theilen Oleum 30 % einrührt und noch eine Stunde lang auf 40° erwärmt. Dann stellt man auf bekannte Weise das Natronsalz dar.

[inact. n. Acet- 1.4. naphtylendiamin-azo] n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH. Eine 10%ige Lösung von Amidoacetnaphtalid, entsprechend etwa 7 kg Nitrit wird unter Vermeidung von Nitritüberschuss diazotirt. Sind beispielsweise 7 kg $NaNO_3$ verbraucht worden, so werden $2 \times 7 = 14$ kg 1. Naphtylamin in 14 kg Salzsäure und 300 l Wasser gelöst, und die Lösung bei 20° C. mit obiger Diazoflüssigkeit combinirt. Die Kuppelung geht selbst in salzsaurer Lösung ziemlich schnell vor sich; die Amidoazoverbindung scheidet sich aus. Nach 24stündigem Rühren fügt man, eventuell unter vorherigem Zusatz von genügend Säure, 7,5 kg Nitrit in 25%iger Lösung hinzu und lässt nach einstündigem Rühren die Diazoazoverbindung einlaufen in eine gut sodaalkalisch gehaltene Lösung von 35 kg 2. n'ol. 3. 6. disulfosaurem Natron. Der Farbstoff scheidet sich sofort aus. Er bildet getrocknet ein dunkles, bronceglänzendes Pulver, löst sich mit röthlichblauer Farbe in Wasser, färbt ungebeizte Wolle und Seide im sauren Bade blauschwarz mit grünlich blauem Ueberschein und hat vor den gebräuchlichen, schwarzfärbenden, künstlichen Wollfarbstoffen den Vortheil, dass die Ausfärbungen auch bei Gaslicht wirklich schwarz erscheinen. Sie sind ausserdem absolut wasch- und walkecht, und die Seidenfärbungen wasserecht.

Pat. 66021, (By.): {[n. versch. Naphtylamindislfsrn.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. mono- und 2. 4. dislfs.. $(OH)_2$. — 66371, (M.); vergl. II. Gatt. I. Art: ((b) n) n. OH. Fbst. S. 345: ((n) n) Dioxynaphtalindisulfosäuren des Pat. 22038 (S. 177). — 66693, (By.): {[n. Naphtylaminslfsrn.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäuren. $(OH)_2$. — 67259, (By.): {[n. 1. 4., 1. 5. und 1. 8. Naphtylaminslfs.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure $(OH)_2$. — 67261, (By.): {[n. 1. 3., 1. 6. und 1. 7. Naphtylaminslfsrn.-azo] n. 1. Naphtylamin-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4., 2. 4. und 3. 6. sulfosäuren. $(OH)_2$. — 71198, (By.): Naphtylaminsulfosäuren

plus 1 . Naphtylamin plus 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäuren . $(OH)_2$ (S. 347). — 71 202, Ges. für chem. Industrie (S. 348): sec. Disazofarbstoff aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure (Nigrotinsäure). —

Pat. 82 674, (M.): V. z. H. v. Wolle schwarz oder rothbraun färbenden Azofarbstoffen. — Zusatz zum Pat. 71 198 (S. 347) vom 12. Juni 1890. 2. Mai 1893; 24. Juli 1895.

Patentanspruch: V. z. H. v. neuen, Wolle schwarz bis rothbraun färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpat. 71 198 genannten Amidosulfosäuren nachbenannte Amidosulfosäuren treten lässt, diese mit α-Naphtylamin zu Amidoazosulfosäuren vereinigt, dieselben diazotirt und mit Chromotropsäure combinirt. Die angewandten Amidosäuren sind folgende:

Naphthionsäure, Naphtalindisulfosäure,
α-Naphtylaminmonosulfosäure des Pat. 56 563,
α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 56 563,
Brönner'sche Säure,
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (sogen. F-Säure),
α_1-Naphtylamin-β_1 α_2 β_4-trisulfosäure,
Amidonaphtolmonosulfosäure R des Pat. 53 076,
Amidonaphtolmonosulfosäure G des Pat. 53 076,
Amidonaphtoldislfs. des Pat. 53 023,
Amidonaphtoldislfs. des Pat. 69 722.

Pat. 83 572, (C.); vergl. II. Gatt. I. Art S. 349. — 84 460, (K.); vergl. II. Gatt. II. Art S. 354. —

Pat. 87 134, (C.): Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure. — Zusatz zum Pat. 65 273 (S. 362) vom 22. Nov. 1891. 26. Mai 1895; 23. Mai 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 65 273, darin bestehend, dass an Stelle der β-Naphtoldisulfosäure R hier 1) α_1 α_2-, 2) α_1 α_3-, 3) β_1 β_3-, 4) β_1 β_4-Naphtolsulfosäure, 5) α_1 β_2 α_4-, 6) β_1 β_2 β_4-Naphtoldisulfosäure, 7) α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure, 8) α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-disulfosäure mit dem Diazoderivat des Productes aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure und α-Naphtylamin combinirt werden.

Die Combinationen 1 und 2 färben Wolle im sauren Bade blauschwarz, 3, 4, 5 und 6: schwarzblau und 7 und 8 dunkelblau und besitzen auch eine schwache Affinität zur Baumwollfaser. Durch Abspalten der Acetylgruppe lassen sie sich in amidirte, diazotirbare Farbstoffe überführen. Das Herstellungsverfahren schliesst sich demjenigen des Hauptpatentes an.

Pat. 92 799, (By.); Secundäre Disazofarbstoffe, vergl. die Tabelle S. 351. —

II. Art: ((n) n) NH_2 . sec. . F b s t. I. Ord. (I. 75).

Pat. 48 924, (By.): { [n . 2 . Naphtylamindislfsrn.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo } n . Phenyl-, bez. Tolyl . 1 . naphtylamin . NH . R.: ((b) n) n . NH . sec. Fbst. S. 352. —

Pat. 49 808, (By.): Neuerung in dem V. z. D. Wolle direct schwarzfärbender Azofarbstoffe. Zusatz zu 48 924; vom 13. Nov. 1888 ab. Ausgelegt den 1. Juli 1889; ertheilt den 23. Oct. 1889.

Patentanspruch: Neuerung in dem V. z. D. v. Wolle direct schwarz färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass an Stelle der im Hauptpatent unter anderem verwandten Disulfosäuren des β-Naphtylamins die α-Naphtylamindislfs. von Dahl (Pat. 41 957) gebraucht wird.

Von hervorragender Bedeutung für die chemische Technologie der { [n] n } P. sec. Disazofarbstoffe ist die Thatsache, das die leichtlösliche, salzsaure Combination: [n . 1 . N'amindislfs. (Dahl)- azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db durch Nitrit in eine Diazoverbindung übergeht, welche sich nach mehrstündigem Stehen vollständig abscheidet. Filtrirt man nun, so gelingt es alle Verunreinigungen, wie etwa überschüssiges Nitrit, salzsaures Diazonaphtalin oder Diazonaphtalindisulfosäure zu entfernen, was für die Reinheit des sec. Disazofarbstoffes von ganz besonderer Wichtigkeit ist. Die angeschlemmte Diazoazonaphtalindislfs. kann, ohne dass man Nebenreaktionen zu befürchten braucht, selbst mit leicht diazotirbaren Aminen zusammengelegt werden. Wird sie in alkoholischer Lösung mit p-Tolyl . 1 . naphtylamin gekuppelt, so resultirt der Farbstoff:

{ [n . 1 . N'amindislfs.-azo] n . 1 . N'amin-azo } n . p-Tolyl . 1 . N'amin
$NH \cdot C_6H \cdot CH_3$,

welcher Wolle in schwach essigsaurem Bade tief blauschwarz anfärbt. Er kommt nicht in den Handel, da seine glatte Verwendung Schwierigkeiten zu bereiten scheint. — Amerik. Pat. 425 885; Engl. Pat. 14 442/1888; Franz. Pat. 193 430.

Pat. 50 907, (C.): Neuerung in dem V. z. D. schwarzfärbender Azofarbstoffe. Zweiter Zusatz zum Pat. 39 029 vom 3. Juli 1885; vom 13. December 1888. Ausgelegt den 27. Juni 1889; ertheilt den 22. Januar 1890.

Patentanspruch: In dem Verfahren des Pat. 39 029 (S. 359) der Ersatz:

a) der dort bezeichneten Naphtylaminsulfosäuren durch die β-Naphtylamin-δ-disulfosäure und die in den Pat. 40 571 und 45 776 beschriebenen α-Naphtylaminsulfosäuren, indem diese Säuren diazotirt, mit α-Naphtyl-

amin verbunden, wieder diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure (R) verbunden werden;

b) der dort bezeichneten Naphtolsulfosäuren durch die β-Naphtol-δ-disulfosäure, die α-Naphtoldisulfosäuren der Pat. 40 571 und 45 776, die Naphtoldisulfosäure des Pat. 38 281, durch ($\beta_1 \beta_4$)-Dioxynaphtalin, durch α- und durch β-Naphtylamin, indem diese Körper mit den Tetrazoverbindungen (!) combinirt werden, welche sich aus den Vereinigungsproducten von Diazonaphtalindi- und trisulfosäure mit α-Naphtylamin herleiten.

Das nach dem Verfahren dieses Patentes hergestellte

Naphtylaminschwarz D: (C.); Noir naphtylamine D: (M. Ly.): { [n . 1 . N'amindislfs.-azo] n . 1 . N'amin-azo } n . Naphtylamin . NH_2, ist für die Wollschwarzfärberei von allerhervorragendster Bedeutung wegen der Billigkeit der damit hergestellten Schwarzfärbung und deren grosser Walk- und befriedigender Lichtechtheit. Es erscheint im Verein mit Brillant- und Naphtolschwarz geeignet, nach und nach das Blauholz zu verdrängen, wenigstens für mittlere und schlechte Waare. Für besseres Schwarz bedarf es der Ueberfärbung mit Blau und Gelb, da es den Nachtheil hat, in künstlichem Licht einen röthlichen Ueberschein zu zeigen. Wolle, Seide und Gloria werden, je nach der Natur des Stoffes, unter Zusatz von Essigsäure, Alaun oder Glaubersalz gefärbt. — Naphtylaminschwarz D wird dargestellt, indem man ein Gemisch der Dahl'schen 1 . Naphtylamindisulfosäuren durch Titration mit Nitrit genauestens in ihre Diazoverbindungen überführt und diese dann mit der berechneten Menge 1 . Naphtylamin in salzsaurer Lösung zusammenlegt. Man diazotirt aufs Neue, scheidet die Diazoazonaphtalindisulfosäuren ab und combinirt abermals in saurer Lösung mit 1 . Naphtylamin. Zum völligen Zusammenschluss muss man längere Zeit rühren lassen; schliesslich wird abfiltrirt, um einen event. Ueberschuss von 1 . Naphtylamin zu entfernen, und die Farbsäure in das Farbsalz umgesetzt.

Naphtylaminschwarz D ist ein schwarzes, in heissem Wasser nicht gerade leicht lösliches Pulver. Aus der violettschwarzen Lösung scheidet Salzsäure einen schwarzen Niederschlag ab, während Natronlauge keine Veränderung hervorruft. In conc. Schwefelsäure löst es sich blauschwarz, wenig Wasser macht die Lösung grün, mehr Wasser erzeugt eine schwarze Fällung. — Sch.-Jul. III. 153; Lehne Nr. 103; Handb. 738; Hummel-Kn. 309; Lefèvre 251; Amer. Pat. 412 440; Engl. Pat. 18 425/88; Franz. Pat. 170 342.

Pat. 63 477, (G.): { [n . 1 . N'amin . 4 . 6 . und 4 . 7 . dislfs.-azo] n . 1 . N'amin-azo } n . Alkyl . 1 . N'amin . NH . R.

Pat. 71 329, (C.): Neuerung in dem V. z. D. schwarzfärbender Azo-

farbstoffe. — Vierter Zusatz zum Pat. 39 029 (S. 359). Vom 27. Jan. 1891 ab; ausgelegt 12. December 1892, ertheilt 13. Sept. 1893.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der durch Pat. 39 029 und dessen Zusätzen geschützten Art, darin bestehend, dass:

a) die Diazoverbindungen von α-Naphtylamindisulfosäure (Pat. 27 346 s. S. 209) mit α-Naphtylamin verbunden, das Product weiter diazotirt und combinirt wird mit Amidonaphtolen ($\beta_1 \beta_4$, $\alpha_1 \alpha_3$, $\alpha_1 \alpha_4$) oder Naphtylendiaminen ($\beta_1 \beta_4$, $\alpha_1 \alpha_3$, $\alpha_1 \alpha_4$);

b) die Diazoverbindungen von β-Naphtylamin-γ-dislfs., α-Naphtylamindislfs. (Pat. 27 346), α-Naphtylamindislfs. (Pat. 41 957) mit α-Naphtylamin verbunden werden, und die Producte weiter diazotirt und combinirt werden mit Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin.

Verwendet man Amidonaphtole oder Naphtylendiamine an Stelle ihrer Sulfosäuren als Endglieder secundärer Disazofarbstoffe, so werden sowohl Färbeintensität als auch Wasch- und Walkechtheit der Producte bedeutend gesteigert. — Bei Anwendung alkylirten 1 . Naphtylamins vereinfacht sich das Combinationsverfahren gegenüber demjenigen der Pat. 48 924 S. 352 (Jetschwarz) und 49 808 S. 365 (Tolyl . 1 . n'amin) bedeutend, da die genannten sec. Basen in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind, und deshalb die bei der Benutzung phenylirter Basen nothwendige Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel bei der Reaction fortfällt. Andererseits sind auch die alkylirten Farbstoffe besser löslich als die phenylirten; ihre Färbungen sind säureecht. Technische Verwerthung haben die Combinationen dieses Patentes indessen noch nicht gefunden. Bemerkenswerth ist, dass, entgegen den Angaben von Limpricht: Ann. 99, 117 und Schiff: Ann. 101, 90, sich Monoäthyl . 1 . n'amin auf analoge Weise wie andere secundäre Amine, und zwar in Form eines farblosen Oeles, erhalten lässt.

Pat. 73 901, (K.): V. z. D. von Disazofarbstoffen mit der $\alpha_1 \alpha_2$-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe in Mittelstellung. Vom 10. Sept. 1891 ab; ausgelegt am 21. Juli 1892; ertheilt 31. Jan. 1894.

V. z. D. violettschwarzer bis grünschwarzer Disazofarbstoffe, welche eine $\alpha_1 \alpha_2$-Disazonaphtalin-β_4-sulfogruppe in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass man diazotirte Naphthionsäure mit $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, den betreffenden Amidoazokörper diazotirt und die erhaltene Diazoverbindung auf folgende Componenten einwirken lässt: α-Naphtylamin, Methyl-α-naphtylamin, Aethyl-α-naphtylamin, Phenyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin, β-Naphtylamin, Methyl-β-naphtylamin, Aethyl-β-naphtylamin.

Bis zur Einreichung dieses Patentes konnte das zur Darstellung sec. Disazofarbstoffe als Mittelglied allgemein verwandte 1 . N'amin nicht durch die gebräuchlichen technisch hergestellten Naphtylaminsulfosäuren ersetzt werden, weil die betreffenden o-Amidoazofarbstoffe sich nicht diazotiren lassen. Im Gegensatz hierzu kann man die einfachen Combinationen aus Aminen oder Amidosulfosäuren mit 1 . N'amin . 7 . slfs. glatt diazotiren und ohne jegliche Zersetzung mit combinationsfähigen Körpern zu Wolle schwarz färbenden Substanzen zusammenlegen. Zu ihrer Darstellung verfährt man folgendermaassen: 20 kg Naphthionsäure werden diazotirt, abgepresst, angeschlemmt und in eine kalte wässrige Lösung von 22 kg 1 . 7 . naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 kg Natriumacetat langsam eingetragen. Der Amidoazokörper scheidet sich als unlöslicher Niederschlag schnell ab. Man filtrirt, suspendirt ihn in 500 l Wasser, fügt die nöthige Menge Salzsäure und Nitrit hinzu und lässt nach mehrstündigem Rühren die braungefärbte Diazoazoflüssigkeit in eine alkoholische Lösung von 20 kg Phenyl . 1 . naphtylamin einlaufen. Der in braunschwarzen Flocken abgeschiedene Farbstoff färbt Wolle egal und in tiefschwarzen Tönen. Die Farbstoffsäure ist in Wasser schwer, ihr Natronsalz dagegen leicht löslich. Concentr. Schwefelsäure löst es rothviolett, beim Verdünnen scheidet sich ein dunkelolivgrüner Niederschlag aus.

III. Art: ((n) n) n . NH_2 . OH . sec. Farbst. I. Ord.

Pat. 57 007: {[n . N'aminslfs. - azo] n . 1 . N'amin - azo] n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH.

Pat. 58 699, (C.): V. z. D. schwarzfärbender, secundärer Disazofarbstoffe. — Dritter Zusatz zum Pat. 39 029 (S. 359). Vom 13. Oct. 1889 ab; ausgelegt 23. April 1891; ertheilt 5. Aug. 1891.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der durch Pat. 39 029 und dessen erster und zweiter Zusatz geschützten Art, darin bestehend, dass an Stelle von Naphtolsulfosäure die γ-Amidonaphtolsulfosäure mit den Diazoazosulfosäuren combinirt wird, welche aus den Einwirkungsproducten von α-Naphtylamin auf die Diazoderivate von Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Anilindisulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und α-Naphtylaminsulfosäuren der Pat. 41 957, 27 346 (S. 209) und 45 776 entstehen.

Im Allgemeinen ähneln die sec. Disazofarbstoffe der Formel: {[A.-azo] n . 1 . N'amin-azo} auxo. n . γ-Amidonaphtolsulfosäure . OH . NH_2 . db denjenigen des Hauptpatentes, zeichnen sich indessen vor den entsprechenden Naphtolsulfosäuren durch grössere Waschechtheit aus. Es lassen sich auch hier,

gerade so wie bei den einfachen [A . n = n] 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . sulfosäuren . NH_2 . OH-Farbstoffen, zwei verschiedene Reihen herstellen, je nachdem man in alkalischer oder in schwach saurer Lösung kuppelt. Die ersteren haben meist eine etwas röthere Nüance als die letzteren; so z. B. färbt die Combination:

{[n . 1 . N'amin . 3 . 6 . disulfosäure - azo] n . 1 . N'amin - azo} auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . sulfosäure . NH_2 . OH

alkalisch zusammengelegt, violettschwarz, sauer gekuppelt dagegen grünlichschwarz.

Pat. 71 329, (C.), vierter Zus. z. 39 029; vergl. II. Art, S. 127: diazotirbarer Amidoazozwischenkörper wird combinirt mit 2 . 7, 1 . 5 oder 1 . 8 . Amidonaphtol. — 77 703, (By.); vergl. (b) n . NH_2 . OH . db. Fbst. S. 217.

II. Unterfamilie: auxo. n . sec. Disazofarbstoffe (der Naphtalinreihe) (I. 75).

Wennschon sich die Farbstoffe dieser II. Unterfamilie ihres heteroauxochromen Mittelgliedes wegen durch grössere Schönheit gegenüber der I. auszeichnen, so haben sie sich doch, in Folge der höheren Fabrikationskosten gegenüber den n . sec. Disazofarbstoffen, als nicht concurrenzfähig erwiesen.

I. Gattung: ((b) auxo. n) b . sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 75).

I. Art: ((b) auxo. n) b . OH . sec. Farbst. I. Ord.

Pat. 68 529, (By.): Erzeugung sec. Disazofarbstoffe auf der Faser. — 69 445; desgleichen. —

Pat. 78 831, (C.): V. z. D. von Disazofarbstoffen unter Anwendung von $\alpha_1\,\alpha_2$-Acetnaphtylendiamin-β_3- bez. β_4-sulfosäure. — 7. Juni 1893; 6. Dec. 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Disazofarbstoffen mit Hülfe der $\alpha_1\,\alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3- bez. β_4-sulfosäure des Pat. 74 177, darin bestehend, dass diese Säure diazotirt, mit einen Amin der Naphtalinreihe combinirt, wieder diazotirt, mit γ-Amidonaphtolsulfosäure zusammenlegt und endlich verseift wird.

2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die $\alpha_1\,\alpha_2$-Diazoacetnaphtalid-β_3- bez. β_4-sulfosäure mit α-Naphtylamin, $\alpha_1\,\beta_3$- oder $\alpha_1\,\beta_4$-Naphtylaminsulfosäure combinirt, nach dem Weiterdiazotiren mit γ-Amidonaphtolsulfosäure kuppelt und die so erhaltenen Producte verseift.

Die Herstellungsmethode ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

30,2 kg 1.4. Amidoacetnaphtalid. 6. sulfosäure werden mit 7 kg Nitrit und 24 kg Salzsäure diazotirt und mit einer Lösung von 14,3 kg 1. Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 250 l Wasser versetzt. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Combination beendet. — Man löst das Product in 500 l Wasser und 4 kg Aetznatron, fügt 7 kg Nitrit zur Lösung und lässt diese dann in 36 kg kalt gehaltene, verdünnte Salzsäure einfliessen. Die Diazoverbindung scheidet sich in braunen, sehr schwer löslichen Flocken aus. Bringt man sie in eine alkalisch gehaltene Lösung von 27 kg 2.8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure, so tritt sofort Farbstoffbildung ein. Der schwer lösliche, dunkelgefärbte Farbstoff wird abfiltrit, mit 1000 l einer 10proc. Natronlauge so lange gekocht, bis die rein blaue Farbe einer verdünnten Probe durch Essigsäure nicht mehr verändert wird.

Gegenüber den aus dem Acetnaphtylendiamin herstellbaren (n) Disazofarbstoffen sind die so gewonnenen {(n)n} n. sec. Disazofarbstoffe von hervorragender Bedeutung. Sie zeigen eine gute Affinität zur Wollfaser und auch zur Baumwolle und können daher sehr vortheilhaft zum Färben von halbwollenen Geweben Verwendung finden. Ausserdem ist bemerkenswerth die hervorragende Lichtechtheit der neuen Verbindungen. Sie erscheinen durch diese Eigenschaft dem Diaminschwarz überlegen, da sie die gemischten Gewebe gleichmässig schwarz anfärben, was von anderen bis dahin hergestellten Farbstoffcombinationen nicht gesagt werden kann.

Dargestellt sind ferner die sec. Disazofarbstoffe:

1.4. Amidoacetnaphtalid. 6 oder 7. sulfosäure, diazotirt und combinirt mit:	wieder diazotirt und combinirt mit 2.8. Amidon'ol. 6. slfs. und verseift:
1. Naphtylamin	blauschwarz
1.6. Naphtylaminsulfosäure	schwarz
1.7. Naphtylaminsulfosäure	schwarz

Pat. 88846, (By.): V. z. D. neuer secundärer Disazofarbstoffe. — 11. März 1894; 28. Sept. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. von Baumwolle direct anfärbenden, secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen der geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins, bez. der Sulfosäuren dieser Derivate mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bez. $\alpha_1\,\beta_4$-disulfosäure combinirt und die entstehenden Amidoazoproducte diazotirt und mit Resorcin vereinigt.

Während im Allgemeinen die secundären Disazofarbstoffe nicht zu den substantiv färbenden zu rechnen sind, macht sich die hervorragende substantive Eigenschaft der geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins selbst in jenen secundären Combinationen geltend, in denen sie als Ausgangsmaterialen benutzt werden. In der Methode zur Darstellung derartiger secundärer Disazofarbstoffe selbst liegt nichts Neues. Nur darf man die Amidonaphtolsulfosäure natürlich nicht in saurer Lösung combiniren, sondern man muss, damit die Verbindung diazotirbar sei, alkalisch kuppeln. Es sind so die folgenden sec. Thiodisazofarbstoffe erhalten worden:

Farbstoff aus diazotirtem	alkalisch combinirt	Baumwollfärbung
Dehydrothiotoluidin	mit 2.5. Amidon'ol. 7. slfs. bezw. 1.7. dislfs., dann diazotirt und gekuppelt mit Resorcin.	blaustichig roth
Primulinbasis		blauroth
Dehydrothioxylidin		rothviolett
Dehydrothiotoluidinsulfosäure		blauroth
Primulin		blauroth
Dehydrothioxylidinsulfosäure		violettroth

II. Art: ((b) auxo. n) b. NH_2. sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

Vielleicht ist hierher zu rechnen eine Verbindung, gewonnen nach dem Verfahren des Pat. 90 010, (A.): {[act. b. p-Phenylendiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidonaphthol. 6. sulfosäure-azo} b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$, oder die von Bülow erhaltenen Combinationen der allgemeinen Formel: {[inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo] auxo. n. Amidonaphtolsulfosäuren-azo} b. R. NH_2. Vergl. auch b (b) b' gemischte Disazofarbstoffe der Benzolreihe. S. 393.

III. Art: ((b) auxo. n) b. NH_2. OH. sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

II. Gattung: ((b) auxo. n) n. sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 76).

I. Art: ((b) auxo. n) n. OH. sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

Pat. 58 306, (C.): {[b. A.-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtoläther-azo} n. R (OH); vergl. ((n) auxo. n) n. OH. Fbst. (S. 378). — 58 868, (B.): {[b. Sulfanil-, Anilindisulfo-, m-Amidobenzoë-, Amidophenolsulfosäure-azo] auxo. n. 1. Amidonaphtoxyl- bez. sulfoessigsäure. o. R-azo} n. R. OH; vergl. ((n) auxo. n) n. OH. Fbst. (S. 379). — 62 003, (By.): {[auxo. b. Amido-p-oxybenzoësäure-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtoläther. o. R-azo} n. R. OH. — 62 133, (By.): {[auxo. b. o- und p-Amidosalicylsäure, o-Amido-m-kresolcarbonsäure-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtol-äther. o. R-azo} n. R. OH. — 63 104, (By.): {[b. m-Amidobenzoësäure-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtoläther. o. R-azo}

n . R . OH. — 63 304, (By.): Anfangsglied: Amidophtalsäure, sonst ebenso. — 65 077, (C.): {[b . Anilin-azo] auxo. n . 1 . Amido . 2 . naphtoläther . α R-azo} n . 2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfosäure . OH (S. 382). —

Pat. 66 688, (By.): V. z. D. blauer bis grünblauer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe aus α_1 α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren. — Dritter Zusatz zum Pat. 61 707. Vom 14. Juli 1891 ab; ausgelegt am 1. Sept. 1892; ertheilt 14. Dec. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. blauer bis grünblauer, beizenfärbender, secundärer Disazofarbstoffe nach dem durch das Pat. 61 707 und desen Zusatz Pat. 62 945 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man:

1. an Stelle des dort als mittlere Componente benutzten α-Naphtylamins hier α_1 α_3-Amidonaphtol des Pat. 49 448 verwendet und entweder die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, Toluidinmonosulfosäure ($NH_2 : SO_3H : CH_3 = 1 : 2 : 4$) bez. Xylidinmonoslfs., erhalten durch Sulfiren von α-Amido-m-xylol ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$), mit genanntem α_1 α_3-Amidonaphtol kuppelt und die so entstehenden Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit der Dioxynaphtalinmonoslfs. S (α_1 α_4 Dioxynaphtalin-α-monoslfs.) combinirt, welche aus der im Pat. 40 571 beschriebenen Naphtoldislfs. S durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, oder das aus diazotirter p-Sulfanilsäure mit α_1 α_3-Amidonaphtol erhaltene Amidoazozwischenproduct nach dem Weiterdiazotiren mit der α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-dislfs., welche aus der beim Weitersulfiren der α-Naphtol-dislfs. S des Pat. 40 571 (S. 142) entstehenden α-Naphtoltrislsfs. durch Verschmelzen mit Alkalien erhalten wird, bez. mit der α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β-dislfs. kuppelt, welche sich aus der im Pat. 56 058 beschriebenen α-Naphtol-trislfs. durch Verschmelzen mit Alkalien gewinnen lässt;

2. die im Pat. 61 707 als Componenten an erster Stelle benutzten Amidosäuren durch die p-Amido-o-phenolslfs. ersetzt, deren Diazoverbindung mit α-Naphtylamin kuppelt und die so entstandene Amidoazoverbindung nach dem Weiterdiazotiren mit der genannten Dioxynaphtalinmonosulfos. S (α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-monoslfs.) combinirt.

Vor Erscheinen dieses Patentes war 1 . 5 . Amidonaphtol noch nicht als Mittelglied zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe verwandt worden. Es wird erhalten, wenn man z. B. 6 kg 1 . 5 . Laurent'sches amidonaphtalinsulfosaures Natron mit 6 kg Aetznatron und 4 l Wasser im Autoclaven 8—10^h auf 240 bis 250^0 C. unter Druck erhitzt. Unter möglichstem Luftausschluss wird die Reactionsmasse in verdünnte Salzsäure eingetragen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des Amidonaphtols in Form des salzsauren Salzes in weissen, krystallinischen Massen aus. Aus der Mutterlauge

kann man durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat den Rest der Base ausfällen.

Darstellung des Farbstoffes:

{[b. p-Sulfanilsäure - azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 4. slfs. $(OH)_2$.

17,3 kg Sulfanilsäure werden in bekannter Weise (S. 72) mit ca. 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Diazoflüssigkeit lässt man in eine salzsaure Lösung von 15,9 kg 1. 5. Amidonaphtol einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Zwischenkörpers: [b. Sulfanilsäure-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH. NH_2. db beendet, und man lässt nun direct eine wässrige Lösung von 7 kg Natriumnitrit oder besser 10 % mehr zufliessen. Die sich ausscheidende Diazoverbindung filtrirt man ab und trägt sie nach dem Anschlämmen mit Wasser ein in eine mit essigsaurem Natron und Essigsäure versetzte eiskalte Lösung von 26,5 kg 1. 8. dioxynaphtalin. 4. sulfosaurem Natron in 700 l Wasser. Man lässt dann in der Kälte so lange rühren, bis alle Diazoazoverbindung verschwunden ist, macht nun erst alkalisch, salzt den Farbstoff aus, filtrirt und trocknet. Er färbt Wolle im sauren Bade blau.

Ganz ähnlich werden die folgenden Combinationen hergestellt:

{[b. Toluidinslfs.-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 4. slfs. $(OH)_2$,

{[b. Xylidinslfs.-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. 4. slfs. $(OH)_2$,

{[b. Sulfanils.-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. 1. 8. Dioxyn'alin. α-dislfs. $(OH)_2$,

{[b. Sulfanils.-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin. β-dislfs. (OH_2),

{[auxo. b. 1. 3. Amidophenol. 4. slfs.-azo] auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. OH-azo} n. pr. 1. 8. Dioxyn'alin-α-dislfs. $(OH)_2$.

Pat. 68 529, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 69 445, (By.): desgleichen. — 74 059, (By.): {[b. Dehydrothio-p-toluidin, -m-xylidin, -p-toluidinsulfosäure, -m-xylidinsulfosäure, Primulinbase und Primulin-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtoläther. 6 und 7. sulfosäure. o. R-azo} n. 1. 8. Dioxynaphtalinmono- und disulfosäuren $(OH)_2$; erster Zus. satz zu Pat. 69 265 (S. 345). — 74 060, (By.): ganz ähnlich, zweiter Zusatz zu Pat. 69 265. — 75 551, (By.): {[b. Anilin-, Toluidin-, Xylidinsulfosäure-azo] auxo. n. 1. 2. Amidonaphtoläther. o. R-azo} n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalinmono- und disulfosäure. $(OH)_2$; vergl. IV. Gatt., I. Art, S. 382.

Pat. 83 523, (By.): V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden, secundären Disazofarbstoffen. — Dritter Zusatz zum Pat. 69 265 (S. 345) vom 20. Dec. 1891. 18. Juni 1892; 10. Oct. 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der Pat. 69 265, 74 059 bez. 74 060 zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden, secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten mittleren Componenten hier γ-Amidonaphtolmonosulfosäure bez. die aus der α-Naphtylamintrisulfosäure des Pat. 56 058 beim Verschmelzen entstehende $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-disulfosäure oder die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure des Pat. 58 614 oder die aus β-Naphtol-β-monosulfosäure ($\beta_1 \beta_3$) bez. β-Naphtol-δ-monosulfosäure ($\beta_1 \beta_4$) entstehenden Säuren: α_1-Amido-β_1-naphtoxylessig-β-monosulfosäure bez. α_1-Amido-β_1-naphtoxylessig-δ-monosulfosäure mit den Diazoverbindungen von:
Dehydrothio-p-toluidin (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1064),
Dehydrothio-m-xylidin (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 583),
Primulinbasis (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1067),
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 971),
Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 585),
Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase) combinirt und die so erhaltenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit nachstehenden Säuren kuppelt:

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40 571 (S. 142) durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure (aus der im Pat. 56 058 beschriebenen α-Naphtoltrisulfosäure) durch Verschmelzen mit Alkalien.

Benutzt man die im ersten Absatz des Patentanspruches erwähnten Amidooxykörper bei der Darstellung secundärer Disazofarbstoffe als Mittelglieder, so erhält man vorzugsweise grüne, violette, blauviolette bis braune Nüancen, welche im alkalischen Bade auf ungebeizte Baumwolle ziehen. Diese Eigenschaft ist zurückzuführen auf die Anwendung von geschwefelten Basen als Ausgangsmaterialien. Besonders bemerkenswerth ist die Darstellung des rein grün färbenden sec. Disazofarbstoffes: { [b. Dehydrothiotoluidinslfs.-azo] auxo. n. Amidonaphtoxylessigsr.-o. R.-azo } n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure. $(\mathrm{OH})_2$:

34,2 kg dehydrothiotoluidinsulfosaures Natron werden in der üblichen Weise mit 7 kg Nitrit diazotirt und nach längerem Rühren die schwer lösliche Diazoverbindung abfiltrirt. Dann werden 30,1 kg Amidonaphtoxylessigsulfosäureanhydrid,

$$C_{10}H_5\begin{cases} SO_3Na \\ -O-CH_2 \\ NH.CO \end{cases}$$

(zu erhalten durch Nitriren und Reduciren der 2 . Naphtoxylessig . 6 . slfs.) zwecks Hydratisirung mit 150 kg Natronlauge 40° B. und 150 l Wasser $^1/_2$ Stunde lang gekocht, mit Eis abgekühlt und bei 5—10° C. vorsichtig, da die Anhydridbildung ungemein leicht erfolgt, mit Essigsäure neutralisirt. In diese Lösung wird die obige, angeschlämmte Diazoverbindung eingetragen und gut gerührt. Nach 12 Stunden macht man ätzalkalisch, erwärmt auf 90° C., salzt aus und filtrirt ab. Dieses Zwischenproduct wird mit wenig Wasser angerührt, dann mit einer 20%igen Lösung von 7 kg Nitrit versetzt, gut gekühlt und durch langsames Hinzufügen von überschüssiger Salzsäure diazotirt. Man lässt abermals 12 Stunden rühren, filtrirt ab und trägt sie ein in eine mit essigsaurem Natron und Eisessig versetzte Auflösung von 26,3 kg 1 . 8 . dioxynaphtalin . 4 . sulfosaures Natron S. Nach halbtägigem Rühren wird die Farbstoffflüssigkeit auf 60° C. aufgewärmt, sodaalkalisch gemacht und ausgesalzen.

Ersetzt man in obigem Beispiel die Naphtoxylessigsulfosäure durch eine der anderen im Patentanspruch genannten mittleren Componenten, oder benutzt man an Stelle der 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäure S andere ähnliche Säuren, oder ersetzt man die genannte Thiosulfosäure durch Primulin oder die unsulfurirten Thiobasen, so erhält man in gleicher Weise die analogen sec. Disazofarbstoffe. Man gelangt zu folgenden Nüancen: (Tabelle S. 376).

Pat. 88 595, (B.): V. z. D. v. Benzidinfarbstoffen nach der Oxydationsmethode. — 90 010, (A.): zweifelhaft ob hierher gehörend (S. 393).

Pat. 92 708, (By.): Neuerung in dem V. z. D. Baumwolle direct färbender, secundärer Disazofarbstoffe. — Vierter Zusatz zum Pat. 69 265 vom 20. December 1891 (S. 345); 16. März 1894; 25. Mai 1897.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 69 265 und seiner Zusätze (Pat. 74 059, 74 060 und 83 523, S. 374) zur Darstellung direct färbender, secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der in diesen Patenten an zweiter Stelle benutzten weiter diazotirbaren Amidoproducte hier die folgenden Amidonaphtolsulfosäuren verwendet:

Farbstoff aus		1 . 8 . Dioxy-n'alin . 4 . slfs.	1 . 8 . Dioxy-n'alin . 2 . 4 . dislfs. S	1 . 8 . Dioxy-n'alin . 3 . 6 . dislfs.
Dehydrothio-p-toluidin	plus 1 Mol. . 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs.	blauviolett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-m-xylidin		violettblau	violettblau	violett
Primulinbasis		violett	violett	violett
Dehydrothio-p-toluidinslfs.		desgl.	grau	grauviolett
Dehydrothio-m-xylidinslfs.		violettblau	grünblau	desgl.
Primulin		violett	grauviolett	desgl.
Dehydrothio-p-toluidin	plus 1 . 8 . Amidon'ol 3 . 6 . dislfs. H	rothviolett	rothviolett	rothviolett
Dehydrothio-m-xylidin		desgl.	desgl.	desgl.
Primulinbasis		desgl.	desgl.	desgl.
Dehydrothio-p-toluidinslfs.		violett	desgl.	desgl.
Dehydrothio-m-xylidinslfs.		rothviolett	violett	desgl.
Primulin		desgl.	desgl.	desgl.
Dehydrothio-p-toluidin	plus 1 . Amido 2 . naphtoxylessig 6 . bez. 7 . slfs.	grün	grün	grün
Dehydrothio-m-xylidin		desgl.	desgl.	desgl.
Primulinbasis		blaugrün	desgl.	desgl.
Dehydrothio-p-toluidinslfs.		grün	desgl.	desgl.
Dehydrothio-m-xylidinslfs.		desgl.	desgl.	gelbbraun
Primulin		desgl.	desgl.	olive

β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure (Engl. Pat. 2614/1893),

β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1 β_4-disulfosäure (Pat. 80 878)

und auf die durch Combination dieser Amidonaphtolsulfosäuren mit den Diazoverbindungen der geschwefelten Condensationsproducte des p-Toluidins und m-Xylidins (Dehydrothiotoluidin, Dehydrothio-m-xylidin, Primulinbase) bez. der Sulfosäuren dieser Thioproducte entstehenden Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren 1 Molecül der folgenden Componenten einwirken lässt:

α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure,

α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α_2 β_1-disulfosäure,

α_1 α_4-Dioxynaphtalin-β_2 β_3-disulfosäure.

Das Vorhandensein der geschwefelten Condensationsproducte im Farbstoffmolecül bewirkt auch hier, wie überall, die substantive Färbeeigenschaft der betreffenden Azocombinationen. Die Nüancen, welche die Farbstoffe dieses Patentes auf ungebeizter Baumwolle erzeugen, liegen zwischen rothviolett bis violettblau.

Hergestellt werden die folgenden Combinationen:

diazotirtes, geschwefeltes Condensationsproduct:	combinirt mit: 2.5. Amido-n'ol	diazotirt und combinirt mit: 1.8. Dioxy-naphtalin	färbt Baumwolle
Dehydrothiotoluidinslfs.	7. slfs.	4. slfs.	blauviolett
desgl.	desgl.	2.4. dislfs.	violett
Primulin	desgl.	4. slfs.	blauviolett
desgl.	desgl.	3.6. dislfs.	violett
Dehydrothio-m-xylidinslfs.	desgl.	4. slfs.	violettblau
desgl.	desgl.	3.6. dislfs.	desgl.
Dehydrothiotoluidinbase	1.7. dislfs.	4. slfs.	violett
desgl.	desgl.	2.4. dislfs.	rothviolett
desgl.	desgl.	3.6. dislfs.	violett
Dehydrothio-m-xylidinbase	desgl.	4. slfs.	violettblau
desgl.	desgl.	2.4. dislfs.	desgl.

Und die versagte Patentanmeldung: F. 4559, (By.): V. z. D. grünblauer bis blauschwarzer, secundärer Disazofarbstoffe. Vom 27. Jan. 1890; 6. Oct. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. von blauen, blaugrünen bis blauschwarzen Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

1. die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, Disulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$), Toluidinmonosulfosäure ($NH_2 : SO_3H : CH_3 = 1:2:4$), p-Toluidinsulfosäure (aus der Monosulfosäure durch Sulfuriren), α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 41 957, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des Pat. 20 760, β-Naphtylamindisulfosäure G mit den α-Amido-β-naphtoläthern (α—β) kuppelt, die resultirenden Amidoazoderivate weiter diazotirt und die erhaltenen Diazoverbindungen einwirken lässt auf α-Naphtol-α-monosulfosäure (Clève), β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), β-Naphtoldisulfosäure R;

2. die aus diazotirter Disulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$), p-Toluidindisulfosäure (aus der Monosulfosäure durch Sulfuriren), α-Naphtylamindisulfosäure des Pat. 41 957, oder β-Naphtylamindisulfosäure G und α-Amidonaphtoläthern (α—β) zu erhaltenden Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und mit α- oder β-Naphtol kuppelt;

3. den weiter diazotirten Farbstoff aus diazotirter p-Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtoläthern (α—β) mit α-Naphtol vereinigt;

4. die Diazoverbindung der Farbstoffe aus diazotirter Sulfanilsäure ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$) und α-Amido-β-naphtoläthern (α—β) oder

aus diazotirter β-Naphtylamin-α-monosulfosäure des Pat. 20 760 und α-Amido-β-naphtoläthern mit α-Naphtoldisulfosäure S (Pat. 40571) combinirt.

II. Art: ((b) auxo. n) n . NH_2 . sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

Pat. 68 529, (By): Erzeugung von sec. Disazofarbstoffen auf der Faser. — 69 445, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen — genannt als Zwischenproduct. —

III. Art: ((b) auxo. n) n . NH_2 . OH . sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer „Polyazofarbstoffe" auf der Faser. Hier sind sec. Disazofarbstoffe als Zwischenkörper genannt. — 68 529, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 69 445, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): Zur Erzeugung von „Polyazofarbstoffen" auf der Faser dienen den Angaben des Patentes gemäss sec. Farbst. der III. Art. —

IV. Gattung: ((n) auxo. n) n . sec. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 76).

I. Art: ((n) auxo. n) n . OH . sec. Farbst. I. Ord. (I. 76).

Pat. 58 306, (C.): V. z. D. secundärer Disazo- und Tetrazofarbstoffe. Vom 27. März 1889; 25. Sept. 1890.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Farbstoffen, indem man:

a) die Diazoderivate von Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure mit Amidosulfonaphtoläther oder die Diazoderivate von Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Anilindisulfosäure mit Amidonaphtoläther verbindet,

b) diese Körper diazotirt und

c) die Diazoverbindungen einwirken lässt auf β-Naphtol, $\beta_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R;

2. V. z. D. von Farbstoffen, indem man:

a) die Diazoderivate von α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure Pat. 27 346 (S. 209) mit Amidosulfonaphtoläther oder die Diazoderivate von β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin-β-disulfosäure, β-Naphtylamintrisulfosäure aus der Säure des Pat. 22 038 (S. 177) mit Amidonaphtoläther verbindet,

b) diese Körper diazotirt und

c) die Diazoverbindungen einwirken lässt auf β-Naphtol, $\beta_1\,\beta_4$-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, m-Oxydiphenylamin;

3. V. z. D. von Farbstoffen, indem man:

a) die Tetrazoverbindungen von Benzidin, o-Toluidin mit Amidosulfonaphtoläther, oder Benzidin-o-disulfosäure mit Amidonaphtoläther verbindet,

b) diese Körper weiter diazotirt und

c) die Tetrazodisazoverbindungen combinirt mit: α-Naphtolmonosulfosäure oder mit β-Naphtoldisulfosäure R.

Sec. Disazofarbstoffe, welche als Mittelglied 1.2. Amidon'oläther enthalten, zeichnen sich gegenüber den entsprechenden 1. N'aminderivaten durch eine weit reinere bez. blauere Nüance aus. Derselbe Effect wird erzielt, wenn man solche 1.2. Amidonaphtoläthersulfosäuren anwendet, deren Sulfogruppe im andern Kern des Naphtalins steckt. Die Amidonaphtoläther werden durch Reduction der Mononitronaphtoläther erhalten. Als besonders brauchbar haben sich die Methyl- und Aethyläther des 1.2. Amidon'ols erwiesen. Die Amidon'olsulfosäuren entstehen durch Nitriren und Reduciren der Methyl- oder Aethyläther der 2.6 bez. 2.7. Naphtolsulfosäure. Die Darstellung geschieht nach folgendem Beispiel: 30 kg 2. N'amin. 6. 8. dislfs. werden genauestens in salzsaurer Lösung diazotirt und die gewonnene Diazoflüssigkeit mit einer salzsauren Lösung von 19 kg 2.1. Aethoxynaphtylamin vermischt. Nach längerem Rühren ist die Bildung des blauvioletten Zwischenproductes vollendet. Man giebt dann 7 kg (oder etwas mehr!) Nitrit in 25proc. Lösung hinzu; es bildet sich die gelbe Lösung der Diazoverbindung, die sich leicht aussalzen lässt. Man filtrirt ab, schlämmt an und bringt sie zusammen mit einem Aequivalent 2. Naphtol. Es entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle dunkelblau färbt. Ebenso erhält man aus

{[n. 2. Amidon'alin. 6. 8. disulfosäure-azo] auxo. n. 1. 2. Amidon'oläther. o. R n=n}

in Combination mit 2. 7. Dioxyn'alin: dunkelblau, mit 2. 6. N'olslfs.: blau, mit 1. 4. N'olslfs.: grünblau, mit 2. N'ol. 3. 6. dislfs.: blaugrün und mit m-Oxydiphenylamin einen Baumwolle blau färbenden Farbstoff.

Pat. 58868, (B.): V. z. D. blauschwarzer bis grüner, secundärer Disazofarbstoffe. Vom 31. Aug. 1890 ab; ausgelegt 30. Oct. 1890; ertheilt 12. Aug. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. blauschwarzer bis grüner Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, bez. α-Amido-β-naphtoxylessigsulfosäure erhaltenen Amidoazoverbindungen erneut diazotirt und mit folgenden Phenolen, bez. deren Sulfosäuren vereinigt, unter Bildung nachstehender Combinationen:

1. β-Naphtylaminmonoslfs. Pat. 20 760 + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) β-Naphtolsulfos. (Schäffer),
   b) β-Naphtoldisulfos. R,
2. β-Naphtylaminmonoslfs. Pat. 20 760 + α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure + β-Naphtolsulfos. Schäffer;
3. Naphtylamindislfs. Pat. 27 346 (S. 209) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) β-Naphtol,
   b) β-Naphtolsulfos. Schäffer,
   c) β-Naphtoldislfs. R;
4. β-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) α-Naphtol,
   b) β-Naphtol,
   c) β-Naphtolsulfos. Schäffer,
   d) β-Naphtoldisulfos. R;
5. o-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + einer der folgenden Verbindungen:
   a) α-Naphtol,
   b) β-Naphtoldisulfos. R.

Azofarbstoffe, hergestellt mit Hülfe der Amidonaphtoxylessigsäure, sind, trotz ihrer hervorragend schönen Nüancen, nicht im Handel. Das hängt zusammen mit den zur Zeit noch hohen Productionskosten und mit der Eigenschaft der Säure, ganz besonders leicht ein inneres Anhydrid zu bilden. Trotz dieser Nachtheile dürfte die Amidonaphtoxylessigsäure ihrer sonstigen werthvollen Eigenschaften wegen von nicht untergeordnetem Interesse für die Technik der Azofarbstoffe sein.

2. Naphtoxylessigsäure gewinnt man nach Spica (Gazetta chimica, Bd. 16, 438) durch Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol. Chloressigsäure mit 1 Mol. 2. Naphtol und der nöthigen Menge 35 %iger Kalilauge. Eine Probe der Schmelze soll kein unverändertes 2. N'ol enthalten. Behandelt man die 2. Naphtoxylessigsäure bei 15 bis 20° C. mit Salpetersäure

von 40° B., so entsteht ein Nitroproduct vom Schmelzpunkt 190 bis 192° C., welches durch Behandeln mit den üblichen sauren Reductionsmitteln in das Anhydrid der 1.Amido.2.naphtoxylessigsäure übergeht:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -NH-CO \\ | \\ -O-CH_2 \end{matrix}$$

. Es schmilzt bei 200 bis 205° C., ist kaum in Wasser, schwer in Aether, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge tritt Hydratisirung ein unter Bildung des 1.amido.2.naphtoxylessigsauren Natrons: $C_{10}H_6 \begin{matrix} -NH_2 \\ -O.CH_2.COONa \end{matrix}$, das aus warmem Wasser in leicht löslichen Nädelchen krystallisirt erhalten werden kann. Versetzt man seine Lösung mit Mineralsäuren, so bekommt man schon in der Kälte nach kurzer Zeit wieder das Anhydrid.

Die Sulfosäuren der 1.Amido.2.naphtoxylessigsäure erhält man analog durch Einwirkung von Chloressigsäure auf bestimmte 2.N'olsulfosäuren, die man nitrirt und reducirt. Das z. B. aus der Schäffer'schen 2.N'ol.6.sulfosäure entstehende 1.Amido.2.naphtoxylessig.6.sulfosäureanhydrid krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Behandlung mit Natronlauge entsteht das Dinatriumsalz. — Die Naphtoxylessigsäure und deren Sulfosäuren lassen sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen vereinigen, die wie der Component selber, sich leicht anhydrisiren, aber auch weiter diazotiren und dann kuppeln lassen. Die so entstandenen Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarzgrüne und grüne Töne, die sich durch ihre Nüance vortheilhaft von den entsprechenden {[n] n} x sec. Disazofarbstoffen unterscheiden. Sie schliessen die ersten grünen Farbstoffe ein, welche ohne Mitwirkung anderer Chromogene: Tetraalkyldiamidotriphenylcarbinol, erzeugt wird.

Zur Bildung des Zwischenproductes [n.2.N'amin.8.slfs.-azo] auxo. n. 1.Amido.2.naphtoxylessigsäure. NH_2.O.CH_2.COOH verfährt man folgendermaassen:

12,3 kg 2.n'ol.8.sulfosaures Natron werden in 150 l Wasser gelöst; die Lösung kühlt man ab mit 100 kg Eis, versetzt mit 18 l Salzsäure, spec. Gew. 1,19, und diazotirt mit einer Lösung von ca. 3,5 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser. Andererseits werden 10 kg 1.Amido.2.naphtoxylessigsäureanhydrid mit 50 l Natronlauge 40° B. und 50 l Wasser gekocht bis die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt ist. Man verdünnt dann mit 250 l heissem Wasser, lässt erkalten, fügt 400 kg Eis hinzu und säuert mit 125 l Essigsäure von 30 °/₀ an. In diese Lösung lässt man die wie oben dar-

gestellte Diazoverbindung unter Rühren einlaufen; die Kuppelung ist in kurzer Zeit vollendet, indessen muss man darauf achten, dass keine Erwärmung der Flüssigkeit stattfindet, da sonst leicht, wie schon bemerkt, Anhydrisirung eintritt. Man versetzt nun mit einem Nitritüberschuss und fügt 18 l Salzsäure 20° B. hinzu. Die sich bildende Diazoazoverbindung ist gelbbraun; sie wird benutzt zur Darstellung der im Patentanspruch gekennzeichneten sec. Disazofarbstoffe.

Pat. 65 077, Kl. 22, Leop. Casella & Co. in Frankfurt a/M.: V. z. D. von secundären Disazofarbstoffen. Zusatz z. Pat. 58 306 (S. 378). Vom 21. Jan. 1890 ab; ausgelegt 21. April 1892; ertheilt 21. Sept. 1892.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 58 306, indem man:

a) statt Diazosulfosäuren hier Diazoverbindungen der unsulfirten Basen: Anilin, α- oder β-Naphtylamin auf α-Amido-β-naphtoläther einwirken lässt;

b) diese Körper diazotirt und mit β-Naphtol-α-dislfs., β-Naphtol-δ-dislfs. verbindet.

2. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 58 306, indem an Stelle von Dioxynaphtalin hier Dioxynaphtalin-γ-sulfosäure mit den Diazoazosulfosäuren combinirt wird, welche durch Diazotiren derjenigen Amidoazosulfosäuren entstehen, die aus o-Toluidin-p-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-disulfosäure und α-Amido-β-naphtoläther und α-Amido-β-sulfonaphtoläther gebildet werden.

Die Einführung der Dioxynaphtalinsulfosäuren als Endglied in das Molecül secundärer Disazofarbstoffe, an Stelle der Naphtolsulfosäuren, bewirkt bei gleichprocentigen Ausfärbungen eine wesentliche Steigerung der Färbekraft, die unter Umständen die durch ihre Verwendung bedingte Preissteigerung der Fabrikationskosten auszugleichen vermag. Immerhin werden die Dioxynaphtalinsulfosäuren indessen nur dann eine technische Verwerthung für die Darstellung von sec. Disazofarbstoffen finden, wenn die betreffenden Combinationen durch ganz besondere Färbeeigenschaften, wie z. B. durch reines und tiefes Blauschwarz ausgezeichnet sind.

Pat. 75 551, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. von grünblauen bis grünen Disazofarbstoffen. Vom 29. Juli 1890 ab; ausgelegt 15. Juni 1893; ertheilt 2. Mai 1894.

Patentanspruch: V. z. D. von blaugrünen bis grünen, ungebeizte und gebeizte Wolle färbenden, secundären Disazofarbstoffen gemäss dem durch das Pat. 58 306 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man:

1. die Diazoverbindungen von p-Sulfanilsäure, p-Toluidinmonoslfs., m-Xylidinmonoslfs. (durch Sulfiren von m-Xylidin erhalten), β_1-Naphtylamin-α_4-monoslfs., β_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs., β_1-Naphtylamin-α_3-monosulfos., β_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs., β-Naphtylamindislfs. G bez. α-Naphtylamindislfs. des Pat. 27 346 mit dem α_1-Amido-β_1-naphtoläther kuppelt, die resultirenden Amidoazokörper von Neuem diazotirt und auf die Dioxynaphtalinmonoslfs. S (α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-monoslfs.) einwirken lässt, welche aus der im Pat. 40 571 (S. 142) beschriebenen α-Naphtoldislfs. durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht, oder

2. die aus diazotirter β_1-Naphtylamin-α_4-monoslfs., β_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs., β_1-Naphtylamin-α_3-monoslfs., β-Naphtylamindislfs. G bez. α-Naphtylamindislfs. des Pat. 27 346 (S. 209) durch Combination mit α_1-Amido-β_1-naphtoläther entstehenden Amidoazoprodructe weiter diazotirt und mit der Dioxynaphtalindislf. S (α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-dislfs.) kuppelt, welche aus der beim Weitersulfiren der α-Naphtoldislfs. S. des Pat. 40 571 entstehenden α-Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen wird.

Aeusserst interessant wegen ihrer blaugrünen bis reingrünen Nüance sind die Combinationen: {[Amin-azo] auxo. n. 1 . 2 . Amidon'oläther (o . C_2H_5)-azo} n. pr. 1 . 8 . Dioxyn'alinslfsrn. $(OH)_2$. Die Kuppelung der ersten Diazoverbindung mit dem mittleren Componenten wird in salzsaurer Lösung und mit genau berechneten Mengen vorgenommen. Die Combinationen scheiden sich in den meisten Fällen krystallinisch aus, sie werden abfiltrirt, angeschlemmt und durch Natronzusatz in Lösung gebracht. Dann fügt man zur alkalischen Flüssigkeit die nöthige Menge Nitritlösung und säuert mit Salzsäure an. Auch die Diazoazoverbindung ist häufig eine krystallinische Ausscheidung, die man dann abpresst, wieder mit Wasser anrührt und nun in essigsaurer Lösung mit den im Patentanspruch genannten 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäuren zusammenlegt. Man lässt die Mischung zum mindesten 12 Stunden lang rühren, bevor man den Farbstoff isolirt.

Zur Charakteristik der Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle diejenigen Nüancen zusammengestellt, welche beim Färben auf gewöhnliche Wolle erzielt werden: (Tab. S. 384.)

Hierher gehört auch noch die merkwürdiger Weise versagte Patentanmeldung der Farbenfabriken vorm. Fr. Beyer & Co.: F. 4559 (S. 377), in welcher als Mittelglied 1 . 2 . Amidonaphtoläther enthalten ist. Friedl. II. 338.

Weitere Farbstoffe dieser Gattung sind nicht bekannt geworden, I. S. 76.

Diazoverbindung des Amidoazoproductes aus:	Gekuppelt mit: Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	Dioxynaphtalindislfs. S
p-Sulfanilsäure + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grünstichig blau	
p-Toluidinmonoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grünblau	
m-Xylidinmonoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	blaugrün	
β_1-Naphtylamin-α_4-monoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	rein grün	reingrün klar
β_1-Naphtylamin-β_3-monoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	stumpf grün	grün
β_1-Naphtylamin-α_3-monoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	grün	desgl.
β_1-Naphtylamin-β_4-monoslfs. + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	desgl.	
β-Naphtylamindislfs. G + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	blaustichig grün	desgl.
α-Naphtylamindislfs. des Pat. 27 346 + α_1-Amido-β_1-naphtoläther	desgl.	desgl.

II. Ordnung: Secundäre Disazofarbstoffe II. Ordnung I. 77.

Pat. 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 71 015, (By.): Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser. — 92 799, (By.): vergl. ((b) n) n . OH . Farbst. S. 351.

II. Hauptklasse: Disazofarbstoffe.
(I. 15, 77, 78.)

IV. Klasse: (Gewöhnliche) Disazofarbstoffe. (I. 78, 79.)

I. Unterklasse: (Einkernige gewöhnliche) Disazofarbstoffe. (I. 79.)

I. Hauptordnung: (b) Disazofarbstoffe der Benzolreihe. (I. 79, 80.)

I. Ordnung: (b) Disazofarbstoffe I. Ordnung. (I. 80, 81.)

I. Familie: ungemischte (b) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 81, 82.)

I. Gattung: b (b) b. Farbst. (I. 82.)

Pat. 42 011, (B.): Man vergleiche den ersten Entwurf dieses Patentes: Friedl. I. 523, der sich wesentlich von der zweiten definitiven Fassung, Friedl. II. 445 unterscheidet: b. Salicylsäure. OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] b. Salicylsäure. OH (S. 394). — Die Combination: b. pr. m-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin $(NH)_2$ wird hergestellt nach

Pat. 46 375, Kl. 22, Dr. H. Kupferberg, in Manchester (England). — Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. — V. z. D. v. Farbstoffen aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylendiamins. — Zusatz zu Pat. 44 002. Vom 11. Nov. 1887 ab. Ausgelegt den 3. Mai 1888; ertheilt den 9. Januar 1889.

Patentanspruch: V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylenbrauns auf m-Phenylen- und m-Toluylendiamin.

Unter der Voraussetzung, dass das zu benutzende „Phenylen-(Toluylen-)braun" die Zusammensetzung [act. b. m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Ph'endiamin $(NH_2)_2$ HCl besitzt, ist anzunehmen, dass die zweite Amidogruppe des in Klammern stehenden m-Ph'endiamins in die Diazogruppe umgewandelt wird. Durch Kuppelung mit einem weiteren Molecül m-Phenylendiamin würde dann der oben genannte Körper entstehen.

Dieser Annahme entsprechen die als Beispiel gegebenen Zahlen der Patentbeschreibung: 10 kg reines Toluylenbraun (Moleculargew. 291) werden in 500 l Wasser gelöst und nach Zusatz von 4,8 kg Salzsäure (20° B.) bei 5° C. mit einer Lösung von 2,5 kg Nitrit (1 Mol.) versetzt. In die so erzeugte Lösung der Diazoverbindung des Toluylenbrauns lässt man nach

einiger Zeit eine stark abgekühlte Lösung von 4,4 kg (1 Mol.) Toluylendiamin einfliessen. Der als dunkelbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird nach mehrstündigem Rühren durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht und dann wieder mit Kochsalz ausgefällt. — Weit einfacher gelangt man zu demselben Resultat, wenn man 3 Mol. einer Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin mit 2 Mol. Nitrit versetzt. Es erscheint deshalb das Verfahren des Pat. 46 375 technisch werthlos.

Anilinbraun; Bismarckbraun: (A.), (By.), (C. R.), (F.), (K.), (t. M.), (N. J.), (O.), (P. S.), (R. F.), (W.); Bismarckbraun G: (D. H.); Brun Bismarck: (M. Ly.); Canelle; Englischbraun; Goldbraun; Lederbraun; Manchesterbraun: (C.), (C. V.), (Lev.), (R. D.), (T.), (W.); Phenylenbraun, Vesuvin: (B.), (M.) ist das 1863 von Martius erfundene salzsaure Salz der Combination: b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-m-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$. Es ist ein schwarzbraunes, in Wasser und Schwefelsäure braun lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Natronlauge einen braunen Niederschlag fällt. Es färbt Wolle in schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade, Baumwolle auf Tannin-Antimonbeize, indessen auch ungebeizte Baumwolle, und dient als Aufsatz auf Cachou, Holz- und substantiven Baumwollfarbstoffen. Nachträgliche Behandlung mit Kupfervitriol oder Kupfervitriol und Chromkali erhöht die Echtheit. Seide wird im schwach sauren, mit Essigsäure gebrochenen Bastseifenbade gefärbt. Vesuvin wird vielfach angewandt in der Baumwollfärberei für sich und in Mischung mit anderen basischen Farbstoffen, besonders für Stückfärberei, aber auch für Garne, bei denen bezüglich Waschechtheit keine grossen Anforderungen gestellt werden; auf Halbseide und Halbwolle und im Druck gemischter Gewebe; ferner auf Jute, Cocosfaser und Stroh, in der Papier- und Lederfärberei, zum Färben von Fellen, Federn und künstlichen Blumen, Holz und in der Lack-, Spritlack- und Seifenfabrikation. — Sch.-Jul. III. 172; Lehne Nr. 111; Handb. 697; Theerfarbstoffe der „Farbwerke Höchst“; Schultz II. 2, 193, 194; Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 287; Lefèvre 261.

Bismarckbraun: (t. M.); Bismarckbraun T: (D. H.); Brun Bismarck EE: (M. Ly.) Manchesterbraun EE: (C.), (Lev.); Manchesterbraun PS: (C.); Vesuvin B: (B.) ist das von Griess 1878 erfundene salzsaure Salz der Combination: b. m-Toluylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-m-Toluylendiamin-azo] b. m-Toluylendiamin. $(NH_2)_2$. Es schliesst sich in Eigenschaften und Anwendung eng an den vorhergehenden basischen Farbstoff an. — Sch.-Jul. III. 174; Lehne Nr. 112; Handb. 697; Lefèvre 265; Ber. 11, 627.

Pat. 51 662, Kl. 22, K. Oehler, Anilinfabrik, Offenbach a/M. V. z. D. von Bismarckbraunsulfosäuren. — Vom 21. April 1889 ab; ausgelegt den 20. Juni 1889; ertheilt 12. März 1890.

Patentanspruch: V. z. D. v. braunen Azofarbstoffen durch Combination der drei Toluylendiaminsulfosäuren:

$$CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:5,$$
$$CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$$

und

$$CH_3 : SO_3H : NH_2 : NH_2 = 1:2:4:6$$

mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin.

Ganz allgemein werden die Combinationen der Formel:

$$C_nH_{2n-9} . (NH_2)_2 \, [azo . C_nH_{2n-9} . SO_3H . azo] \, C_nH_{2n-9} . (NH_2)_2$$

als Bismarckbraunsulfosäuren bezeichnet. Sie entstehen aus den Tetrazoverbindungen der oben genannten Toluylendiaminsulfosäuren durch Kuppelung in essigsaurer Lösung mit 2 Mol. m-Diamin. Während die beiden ersten Sulfosäuren schon bekannt waren, ist die letzte eine von Oehler neu hergestellte. Sie wird gewonnen durch Reduction der von Schwanert (Ann. 186, 349) beschriebenen Dinitro-o-toluolsulfosäure. Wie ihre Isomeren ist sie in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Aus verdünnten wässrigen Lösungen krystallisirt sie in derben, schwach bräunlich gefärbten Prismen. Ihre Tetrazoverbindung ist ziemlich gut haltbar. Die „Bismarckbraunsulfosäuren" sind nur von sehr geringem färberischem Werth, da beim Färben das Bad, in Folge schwierigen Aufgehens des Farbstoffes auf die ungebeizte Baumwolle, bei weitem nicht erschöpft wird; denn der „Nachzug" ist ebenso intensiv gefärbt wie die erste Färbung, die Nüance aber zugleich reiner. Ausserdem zieht Seife sehr viel ab, und auch die Wasserechtheit ist eine äusserst geringe, da ungefärbte Baumwolle in Gegenwart von Bismarkbraunsulfosäurefärbungen beim Zusammenliegen in Wasser eine intensiv röthliche Färbung annimmt.

Pat. 68 303, (C.): V. z. D. v. beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure. Vom 11. Juni 1892 ab. Ausgelegt den 5. Dec. 1892; ertheilt 15. März 1893.

Patentanspruch: V. z. D. beizenfärbender Disazofarbstoffe für Wolle aus Diamidosalicylsäure, darin bestehend, dass 1 Mol. Tetrazoverbindung dieser Säure verbunden wird mit 2 Mol. Phenol, m-Phenylendiamin, Dioxynaphtalinslfs. S, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2 \beta_3$-dislfs., γ-Amidonaphtolslfs. (in alkalischer Lösung), $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. (H) (in alkalischer Lösung).

Es hat sich gezeigt, dass sich die durch Reduction der Dinitrosalicylsäure hergestellte Diamidosalicylsäure glatt durch salpetrige Säure in eine beständige und reactionsfähige Tetrazoverbindung überführen lässt, entgegen den Angaben Saytzeff's (Annalen 133, 321), der berichtet, dass die Tetrazosalicylsäure zu unbeständig sei, um sie isoliren zu können. Die Kuppelung mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen geschieht in der bekannten Weise. Sämmtliche (b) Disazofarbstoffe zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, chromgebeizte Wolle echt zu färben.

Tetrazosalicylsäure zusammengelegt mit 2 Mol.	färbt
Phenol	gelbbraun
m-Phenylendiamin	dunkelbraun
Dioxynaphtalinmonosulfosäure S	schwarz
1.8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäure	blau
2.8. Amidon'ol. 6. sulfosäure (alk. comb.)	schwarz

Pat. 69 166, (C.): Combination der Tetrazosalicylsäure mit 2 Mol. Kresol, Resorcin, m-Amidophenol, m-Toluylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Diphenylamin und Dimethylanilin.

Pat. 86 940, (O.): Ein V. z. D. eines gelben Farbstoffes aus Toluylendiaminslfs. — Zusatz zu Pat. 51 662 (S. 387) vom 21. April 1889. — 4. Aug. 1894; ertheilt 9. Mai 1896.

Patentanspruch: V. z. D. eines gelben Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, dass man Toluylendiaminsulfosäure

$$(CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6)$$

mit Nitro-m-phenylendiamin an Stelle des im Hauptpatent angewandten m-Phenylendiamins combinirt.

Beispiel: 11,2 Theile des Natronsalzes der Toluylendiaminsulfosäure werden zusammen mit 7 kg Nitrit in 500 l Eiswasser gelöst. Diese Lösung lässt man in eine sehr stark verdünnte, durch Eis abgekühlte Salzsäure einlaufen, welche 50 Theile Salzsäure (22° B.) enthält. Nach dem Verschwinden der salpetrigen Säure giesst man die Flüssigkeit in eine Auflösung von 15,5 Theilen Nitro-m-phenylendiamin (Ber. VII, 1257) in der berechneten Menge stark verdünnter Salzsäure. Man combinirt also salzsauer! Sofort beginnt die Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlages. Nach 24 Stunden erhitzt man zum Kochen, löst die Farbsäure durch Soda und fällt das Farbsalz durch NaCl.

Auf die angegebene Weise hergestellt, färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle rein gelb, während der in essigsaurer Lösung gewonnene erheblich trübere Nüancen liefert. (Cf. Pat. 65 863, S. 230 und 70 147, S. 390.)

b . Nitro-m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$ [azo-m-Toluylendiaminslfs.-azo] b . Nitro-m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$.

Pat. 88 595, (B.): Darstellung von Benzidinfarbstoffen mit Hülfe der Oxydationsmethode — Zwk. —

II. Gattung: n (b) n . Farbst. I. Ord. (I. 82).

Pat. 29 067, (M.): Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten, z. B. der Combination: p-Phenylendiamin + 2 Mol. 2 . Naphtol (S. 50).

Pat. 47 426, Kl. 22, Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe in Genf. (Uebertragen auf Bad. Anilin- und Sodafabrik.) V. z. D. v. Paraphenylendiamindisulfosäure und von Azofarbstoffen, die daraus abgeleitet sind. Vom 25. April 1888. Ausgelegt den 3. December 1888; ertheilt den 10. April 1889.

Patentansprüche: 1. V. z. D. einer Disulfosäure des Paraphenylendiamins, darin bestehend, dass 1 Theil Paraphenylendiaminsulfat mit ca. 4 Theilen 25 %iger rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 14° C. bis zur totalen Sulfurirung des Diamins behandelt wird.

2. V. z. Herstellung von Farbstoffen der erwähnten Sulfosäure durch Verbindung dieser Sulfosäure mit α- und β-Naphtol.

Wenn schon die Farbstoffe dieses Patentes nicht im Handel sind, so beanspruchen sie trotzdem ein nicht untergeordnetes Interesse wegen ihrer Darstellung und ihrer besonderen Eigenschaften.

Man sulfurirt 21 kg p-Phenylendiaminsulfat mittelst 80 kg rauchender Schwefelsäure, 25 % SO_3, indem man nach dem Zusammenmischen die Masse so lange auf 140° C. erhitzt, bis sich mit Aether aus einer in Wasser gegebenen, alkalisch gemachten Probe kein p-Phenylendiamin mehr extrahiren lässt. Dann giesst man die Schmelze auf Eis, verdünnt auf 100 l und lässt die Disulfosäure auskrystallisiren oder kalkt und verfährt weiter nach bekannter Methode. Durch Umlösen erhält man aus dem Gemenge leicht eine einheitliche, schwer lösliche p-Phenylendiamindisulfosäure (neben einer leichter löslichen), deren Constitution bis jetzt mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden, fast weissen Nadeln; 100 Theile Wasser lösen bei 14,5° C. 22,9 Theile Disulfosäure. Hat man das neutrale Natronsalz hergestellt, so erhält man durch Zersetzung mit Salzsäure das Mononatriumsalz, nicht

die freie Säure. Dieses saure Natriumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem bedeutend weniger löslich, die Lösungen besitzen schwach blaue Fluorescenz; sie werden durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt, Silbernitrat wird reducirt. Aeusserst charakteristisch ist, dass sich die Paraphenylendiamindisulfosäure in saurer Lösung selbst durch überschüssige salpetrige Säure nicht in die Tetrazoverbindung, sondern in eine Diazoverbindung verwandelt, welche in der Wärme ganz besonders beständig ist, da man sie krystallisirt erhalten kann, wenn man ihre verdünnte, saure Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Zur Herstellung der Farbstoffe muss man demzufolge erst die Monoazofarbstoffe gewinnen. Man bestimmt zunächst den wirklichen Gehalt einer nicht getrockneten p-Phenylendiamindisulfosäure-Paste durch Titration mit Nitrit, führt dann eine Menge, welche 7 kg Nitrit entspricht, in ihre Diazoverbindung über und kuppelt nun in sodaalkalischer Lösung mit 16,5 kg 1. oder 2. Naphtolnatrium. Man erhält eine rothe Lösung, die angesäuert und mit demselben Gewicht Nitrit (gelöst in der 4fachen Menge Wasser) versetzt, den act. Monoazofarbstoff leicht in seine Diazoverbindung umwandelt, die dann aufs Neue mit 16,5 kg 1. oder 2. Naphtolnatrium zusammengelegt wird. Die so gewonnenen Farbstoffe sind schwer löslich; man filtrirt, wäscht und verwendet sie in Teigform zum Färben. Sie ziehen im sauren Bade auf Wolle und Seide und geben tief dunkelblaue Töne, die durch Behandlung mit Bichromat besonders lichtecht werden. Hellere Nüancen des 1. Naphtolfarbstoffes spielen ins Violett, während diejenigen des 2. Naphtols mehr nach blauschwarz erscheinen. Mit letzterem vermag man, unter Zuhülfenahme von 6 % Farbstoff, auf Wolle ein schönes und echtes Schwarz zu erzeugen, wenn man die Färbung nachträglich mit Bichromat behandelt.

Pat. 68 303, (C.): Tetrazosalicylsäure gekuppelt mit 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure und -3. 6. disulfosäure und 2. 8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure (S. 387). — 69 166, (C.): Tetrazosalicylsäure gekuppelt mit 1. 4. und 1. 6., 2. 6. und 2. 7. Naphtylaminsulfosäure, 2. Naphtol. 6. und 3. 6. sulfosäure und 2. Amido. 8. napthol. 6. sulfosäure. —

Pat. 70 147, (O.): V. z. D. v. orangefarbenen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminslfs. — Vom 2. Febr. 1892 ab; ausgelegt 20. März 1893; ertheilt 21. Juni 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. orangefarbenen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminslfs. ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4:6$) und β-Naphtylamin, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung der genannten Säure mit 1 Mol. β-Naphtylamin in mineralsaurer Lösung zu einem Zwischenproduct verbindet und das letztere nach Zugabe von essigsaurem Alkali entweder

mit einem zweiten Molecül β-Naphtylamin oder mit m-Phenylendiamin kuppelt.

Von Wichtigkeit für die Färberei ist geworden:

Das Toluylenorange RR: (O.): das Natronsalz der von Rudolph & Voges 1891 erfundenen Combination: n.2.Naphtylamin.NH_2.ind. [azo-1.Methyl.2.6.diamidobenzol.4.slfs.-azo] n.2.N'amin.NH_2.ind. Zu seiner Darstellung lässt man die nach den Angaben des Pat. 65863 (S. 230) aus 10,1 kg Base hergestellte Tetrazoverbindung der Toluylendiaminsulfosäure zunächst in salzsaurer Lösung auf zwei Aequivalente 2.Naphtylamin einwirken. Wenn sich das Zwischenproduct: n.2.N'amin.NH_2.ind. [azo-1.Methyl.2.6.diamidobenzol.4.slfs..n = n] gebildet hat, fügt man eine conc. Lösung von 70 kg Natriumacetat hinzu, lässt 12 Stunden rühren, macht dann mit 30 kg Soda alkalisch, kocht auf und salzt aus. T. ist ein rothes Pulver, aus dessen wässeriger Lösung Salzsäure einen braunrothen, Natronlauge einen gelbrothen Niederschlag erzeugt. Conc. Schwefelsäure löst es blaugrau, beim Verdünnen entseht eine braune Fällung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle, Leinen und Jute seifenecht rothorange. — Sch.-Jul. III. 242; Friedl. III. 742.

Pat. 74593, (C.): p-Phenylendiamin combinirt in alkal. Lösung mit 2 Mol. „H-säure“, also: auxo.n.1.8.Amidonaphtol.3.6.dislfs..NH_2.OH.db. [azo-p-Phenylendiamin-azo] auxo.n.1.8.Amidonaphtol.3.6.dislfs..NH_2.OH.db. (S. 467). — 74726, (By.): p-Phenylendiamin + 2 Mol. 1.Naphtylamin. — 78937, (By.): auxo.n.1.8.Aethoxynaphtol.α-slfs..$(OH)_2$ [azo-p-Phenylendiamin-azo] auxo.n.1.8.Aethoxynaphtol.α-slfs..$(OH)_2$ (S. 398). — 81836, (C.): p-Phenylendiamin combinirt mit 2 Mol. 2.Amido.8.naphtol.6.slfs..NN_2.OH. — 82074, (By.): p-Phenylendiamin + 2 Mol. 1.8.Amidonaphtol.6.slfs..NH_2.OH. — 84991, (By.): p-Phenylendiamin + 2 Mol. 1.3.Dioxynaphtalin.6.slfs. $(OH)_2$ (S. 434). — 86100, (By.): p-Phenylendiamin + 2 Mol. 1.3.Dioxynaphtalin.7.slfs..$(OH)_2$ (S. 435). — 93595, (K.): n.1.3.Naphtylendiamin.6.slfs..$(NH_2)_2$ [azo-p-Phenylendiamin-azo] n.1.3.Naphtylendiamin.6.slfs..$(NH_2)_2$.

II. Familie: gemischte (b) Disazofarbstoffe I. Ordnung (I. 81, 82).

II. Gattung: b(b)n.Farbstoffe I. Ordnung (I. 82).

In der vom Patentamt revidirten Patentanmeldung, die im Wesentlichen dem von Friedl. Band I. 522 veröffentlichten Pat. 42011 (S. 394) entspricht (vergl. Friedl. II. 445), ist enthalten die Combination: b.Salicylsäure.OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] n.1.Naphtol.4.sulfosäure.OH. —

42 814. In der ursprünglichen Fassung war enthalten der Farbstoff: b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. Naphtolslfs.. OH (Bülow), S. 395. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 68 529, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 69 166, (C.): Tetrazosalicylsäure combinirt mit einem Phenol oder Amin der Benzol- und 1. Naphtol oder Amin der Naphtalinreihe: vergl. n (b) n. Fbst. (S. 390). — 69 445, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 70 147, (O.): vergl. n (b) n. Fbst., S. 390. — 71 178, (C.): b. Salicylsäure. OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] n. Naphtylamin- und Amidonaphtolsulfosäuren. x. —

Pat. 72 395, (A.): V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol. Vom 6. April 1892 ab; ausgelegt den 29. December 1892; ertheilt den 25. October 1892.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche sowohl Wolle wie Baumwolle direct färben, aus dem Triamidoazobenzol

$$(NH_2\ [4]\ C_6H_4\ [1]\ n = n\ [1]\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2\ [2] \\ NH_2\ [4] \end{matrix} \right\}),$$

darin bestehend, dass man diese Base durch Einwirkung von 1 Molecül salpetriger Säure in eine Diazoverbindung überführt und die letztere in alkalischer bezw. essigsaurer Lösung combinirt mit 1 Mol. α-Naphtol-α-monoslfs. (Névile-Winther), β-Naphtoldislfs. R, Amidonaphtolmonoslfs. (Pat. 53 076), Dioxynaphtalinmonoslfs. G und Naphthionsäure.

In Pat. 64 434 (S. 56) ist bemerkt worden, dass sich das nach dem Verfahren dieses Patentes hergestellte Triamidoazobenzol: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ in die Diazoverbindung folgender Constitution: [n = n. p-Phenylendiamin-azo] b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ überführen lässt. Das geschieht am besten, wenn man 22,7 kg der Base mit Hülfe von 48 kg conc. Salzsäure in 300 l Wasser löst und langsam 7 kg Nitrit in 20 % iger Lösung hinzufügt. Lässt man dann die dunkelbraune Diazolösung in die alkalische bezw. essigsaure Lösung der in obigem Patentanspruch genannten Componenten einfliessen, so erhält man (b) Disazofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle und Wolle grau-schwarzblau anfärben. Die sehr intensiven Färbungen besitzen leider nur eine geringe Lichtechtheit und finden hauptsächlich aus diesem Grunde seither noch keine Verwendung in der Färberei.

Pat. 72 544, (M.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser. — 74 726, (By.): Darstellung von „Polyazofarbstoffen" auf der Baumwollfaser.

Pat. 90010, (A.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. — Vom 20. Dec. 1893; ertheilt den 3. Dec. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. blauer bis blauschwarzer Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass man diejenigen Diamidoverbindungen, welche durch Reduction mittelst Schwefelalkalien aus nachbenannten Farbstoffen: [inact. b. p-Nitranilin-azo] auxo. n. β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure. NH_2. OH. db (Pat. 55024, S. 216), [inact. b. p-Nitranilin-azo] auxo. n. β_1-Amido-α_4-naphtol-β_2 β_3-disulfosäure. NH_2. OH. db, [inact. b. p-Nitranilin-azo] auxo. n. α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure. NH_2. OH. db und [inact. b. p-Nitranlin-azo] auxo. n. α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2 β_1-disulfosäure. NH_2. OH. db (Pat. 77703, S. 217) erhältlich sind, nach dem Diazotiren mit 1 Mol. m-Toluylendiamin oder β-Naphtol combinirt.

Da die Diazotirung der reducirten Combinationen mit einem Molecül Nitrit vorgenommen wird, so kann bei der ungemein grossen Reactionsfähigkeit der Amidogruppen nicht nur die am Benzolkern sitzende NH_2-gruppe, sondern auch diejenige des Naphtalinkernes in die Diazogruppe umgewandelt werden. Eine exacte Entscheidung darüber, welche der beiden Möglichkeiten eintritt, steht noch aus; es sollen demnach die Farbstoffe dieses Patentes zunächst nicht nur bei den (b), sondern auch bei den secundären Diazofarbstoffen aufgeführt werden, also z. B.:

1) b. pr. m-Phenylendiam.. $(NH_2)_2$ [azo-p-Ph'endiam.-azo] auxo. n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db,

oder:

2) {[act. b. p-Ph'endiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. OH. azo} b. pr. m-Phendiamin. $(NH_2)_2$.

Die definitive Entscheidung über diese Frage wäre experimentell sehr leicht zu lösen. Man combinirt Diazoacetanilid mit 2. 8. Amidon'ol. 6. sulfosäure zu: [inact. p-Ph'endiamin-azo] 2. 8. Amidon'ol. 6. sulfosäure. NH_2. OH. db diazotirt den Farbstoff und kuppelt mit m-Phenylendiamin zu der secundären Verbindung:

{[inact. b. p-Phenylendiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. OH. azo} b. pr. m-Ph'endiamin. $(NH_2)_2$,

die man dann verseift. Ergiebt sich nun durch Vergleich, dass dieser zweifellos auf secundäre Weise hergestellte Farbstoff vollkommen identisch mit 2) ist, so ist damit der Beweis geliefert, dass in der Combination:

[act. b. p-Phenylendiamin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. HH_2. OH

die Amidogruppe des Naphtalinkernes reactionsfähiger ist als diejenige des Benzolkernes.

Die Farbstoffe dieses Patentes zeigen nicht nur eine grosse Verwandtschaft zur vegetabilischen, sondern auch zur animalischen Faser, weshalb sie ganz besonders geeignet zum Färben von Halbwolle und Halbseide sind, und färben, was besonders wichtig ist, beide mit gleicher Nüance an. **Diese Eigenschaften deuten auf b (b) n. Disazofarbstoffe des p-Phenylendiamins hin.**

III. Gattung: n (b) n. Farbst. I. Ord. (I. 83.)

Pat. 42 011, (B.): V. z. D. v. gelben, rothen und blauen Tetrazofarbstoffen, die sich vom p-Phenylendiamin einerseits, der Salicylsäure, den Naphtylamin- und den Naphtolsulfosäuren andererseits ableiten. — Vom 27. Februar 1887.

Die nachstehende Form des Patentanspruches entspricht der ursprünglichen Fassung; sie ist indessen später wesentlich abgeändert bezw. beschränkt worden.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v.: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] b. Salicylsäure. OH, bezw. [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH, darin bestehend, dass man Diazoacetanilid mit Salicylsäure bezw. 1. 4. N'olslfs. combinirt und darauf die Acetgruppe durch Behandeln mit Alkalien oder Säuren abspaltet.

2. V. z. D. der ad 1. genannten Amidoazoverbindungen durch Combination des p-Amidodiazobenzols (Griess, Ber. 17, 607) mit Salicylsäure oder 1. 4. N'olsulfosäure.

3. V. z. D. eines gelben Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man die ad 1. genannte [act. b. p-Ph'endiamin-azo] b. Salicylsäure. OH diazotirt und mit Salicylsäure combinirt.

4. V. z. D. v. rothen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die ad 1. genannte [act. b. p-Ph'endiamin-azo] b. Salicylsäure. OH diazotirt und mit derjenigen 2. Naphtylaminslfs. combinirt, welche entweder der Schäffer-schen 2. Naphtolslfs. entspricht, oder sich als Hauptbestandtheil in der in Alkohol leicht löslichen Fraction der nach dem Verf. des Pat. 20 760 darstellbaren Natronsalze vorfindet.

5. V. z. D. v. blauen Farbstoffen, darin bestehend, dass man die ad 1. genannte [act. b. p-Ph'endiamin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH mit 1. N'ol. 4. slfs. bezw. mit 2. N'ol. 3. 6. dislfs. combinirt.

6. V. z. D. des nach dem V. 5. erhältlichen blauen Farbstoffes, darin bestehend, dass man den Amidoazofarbstoff aus [act. b. p-Ph'endiamin-azo] n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH diazotirt und mit 1. 4. N'olslfs. combinirt.

Aus den Patentansprüchen 1. und 2. sind im Verlaufe des Patentverfahrens die Salicylsäurecombinationen gestrichen und die Absätze 3. und 4. vollkommen vernichtet, 5. und 6. sind in der gleichen Form erhalten geblieben.

Durch dieses Patent wurde das p-Phenylendiamin in die Reihe jener Substanzen eingeführt, die als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen dienen. Zwar hat keiner der obengenannten (b) Disazofarbstoffe eine technische Verwendung gefunden, die Art ihrer Darstellung ist aber doch deshalb besonders interessant, weil ein Umweg eingeschlagen werden muss, um zu den genannten Combinationen zu gelangen. — Bekanntlich lässt sich das p-Phenylendiamin in irgend welchen grösseren Mengen nicht direct in seine Tetrazoverbindung überführen, man schlägt deshalb den obigen indirecten Weg ein, indem man das Acet-p-phenylendiamin diazotirt und kuppelt, die Acetgruppe aus dem erhaltenen [inact. p-Ph'endiamin-azo] Farbstoff abspaltet, aufs Neue diazotirt und nochmals kuppelt. Die einzelnen Reactionen verlaufen vollkommen glatt. Die technischen Einzelheiten des Verfahrens sind beschrieben in

Pat. 42 814, (B.): V. z. D. v. violetten Tetrazofarbstoffen, die sich vom p-Phenylendiamin ableiten. Zus. zu 42 011 (S. 394) vom 18. April 1887.

Patentanspruch: V. z. Herst. v. violetten Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die von 1 Mol. p-Phenylendiamin einerseits und von 1 Mol. 1.4. Naphtolslfs. andererseits sich ableitende [act. p-Ph'endiamin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH diazotirt und mit 1 Mol. 1. Naphtylamin oder 1. Naphtol combinirt.

Violettschwarz: (B.) ist die 1887 von Bülow erfundene Combination:

n.1.4.N'olslfs..OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] n.1.N'amin.NH_2.ind.

Der Farbstoff dient zum Färben von Baumwolle und Seide, vornehmlich auch in Verbindung mit anderen substantiven Baumwollfarbstoffen zum Abdunkeln derselben. Seide wird im gebrochenem, kochenden Seifenbastbade gefärbt und sodann mit Essigsäure avivirt. Die Färbungen sind wasch- und säure-, aber nicht lichtecht. Wolle wird im neutralen Bade gefärbt, die Färbungen sind sehr walkecht.

Darstellung: 15 kg Acet-p-phenylendiamin, gewonnen nach den Angaben von Nietzki, Ber. 17, 344, werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure 30 %, 200 l Wasser und 200 kg Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 kg Natriumnitrit gelöst in der 4 fachen Menge Wasser diazotirt. Nach beendigter Diazotirung lässt man die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung zufliessen zu einer Lösung von 25 kg 1.4. Naphtolsulfo-

säure, 30 kg calcinirter Soda und 2000 l Wasser. Nach 12stündigem Rühren erwärmt man auf 40—50° C., fällt den zum Theil gelösten Farbstoff mit Kochsalz bis auf einen geringen Rest, filtrirt und bläst gut aus. Das noch feuchte Pressgut wird zur Abspaltung der Acetgruppe in 500 l Wasser unter Zusatz von 60 kg Natronlauge 40° B. gelöst und unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Farbe annimmt, welche sich bei 0° C. längere Zeit unverändert erhält. Die Lösung des entstandenen Amidoazofarbstoffes wird, nachdem sie auf ein Gesammtvolumen von 4000 l gestellt worden ist, unter starkem Rühren mit 120 kg Salzsäure 32 % versetzt. Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen [act. b. p-Ph'endiamin-azo] n. 1. 4. N'olsulfosäure. OH werden ca. 7 kg Natriumnitrit in 20 %iger Lösung hinzugesetzt. Man lässt so lange rühren, bis eine Probe die oben erwähnte blaue Färbung zeigt.

Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25—30° C. warme Lösung von 15 kg 1. Naphtylamin und 15 kg Salzsäure 32 % in 1000 l Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung lässt man 24 Stunden rühren, erhitzt dann zum Sieden und filtrirt die wasserunlösliche Farbstoffsäure heiss ab. Schliesslich wird sie unter Zusatz von Soda kochend gelöst, und das Natronsalz des Farbstoffes, wie üblich, ausgesalzen.

Violettschwarz ist ein dunkles, bronceglänzendes Pulver, welches in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäurezusatz fällt einen violettblauen Niederschlag aus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine violettblaue Fällung. — Sch.-Jul. III. 173; Lehne Nr. 113; Handb. 635; Schultz, Chemie II. 2, 264; Hummel-Kn. 313; Lefèvre 261 [1]); Systematik 80.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser. — 68 529, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 69 166, (C.): Disazofarbstoffe aus Diamidosalicylsäure, gekuppelt mit den verschiedenen Componenten der Naphtalinreihe. — 69 445, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. — 71 202, Ges. f. chem. Industrie (S. 348): Die Darstellung der substantiven, schwarzfärbenden Combination: n. 2. 8. Dioxy. 3. naphtol. 6. sulfosäure („Nigrotinsäure"). $(OH)_2$ [azo-p-Phenylendiamin-azo] n. 1. Naphtylamin. $(NH)_2$. db. schliesst sich eng an diejenige von Violettschwarz an; auch hier wird nach dem Verseifen und

1) Das tetrazotirte Diamin ist nicht, wie von Lefèvre angegeben wurde, das m-Phenylendiamin, sondern p-Phenylendiamin.

Diazotiren in zweiter Linie mit α-Naphtylamin, jedoch in essigsaurer Lösung combinirt. Man wäscht den erhaltenen (b) Disazofarbstoff mit heissem Wasser aus, löst ihn unter Zusatz von Soda und fällt ihn mit Kochsalz aus.

Pat. 72 394, (A.): V. z. D. secundärer (!!) Disazofarbstoffe aus p-Amindobenzol-azo-α-amidonaphtalin. Vom 31. März 1892 ab; ausgelegt 4. Juli 1892; ertheilt 25. Oct. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. von secundären (!!) Disazofarbstoffen, welche sowohl Baumwolle wie Wolle direct färben, aus p-Amidobenzol-azo-α-amidonaphtalin, darin bestehend, dass man diese Base durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure in eine Diazoverbindung (?) überführt und die letztere alsdann in alkalischer bez. essigsaurer Lösung combinirt mit 1 Mol. β-Naphtoldislfs. R, Dioxynaphtalinmonoslfs. S (aus der α-Naphtoldislfs. des Pat. 40 571, S. 142), Amidonaphtolmonoslfs. (Pat. 53 076) und Naphthionsäure.

Die Anschauung der Patentnehmerin, dass man durch partielle Diazotirung der Verbindung: [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. N'amin. NH_2. db. und darauffolgende Combination zu secundären Disazofarbstoffen gelangen könne, beruht auf Irrthum. Wenn dem so wäre, so müsste die Amidogruppe des 1. N'amins, nicht diejenige des Benzolkernes, diazotirt worden sein. Das ist indessen nicht der Fall, da die Diazoverbindung in eiskalter, sodaalkalischer bez. Natriumacetat enthaltender Lösung violettblau wird, folglich, der Bülow'schen Regel zu Folge, die p-Amidogruppe des Benzolkerns in die Diazogruppe umgewandelt worden ist. Die durch Kuppelung entstehenden Diazocombinationen sind also (b) Disazofarbstoffe, demnach wesentlich verschieden von secundären Verbindungen. Die Ueberführung des Diamidoazokörpers in seine b-Diazoverbindung wird in stark verdünnter Lösung vorgenommen.

Man rührt 26,2 kg [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. N'amin. NH_2 mit 60 kg conc. Salzsäure und 1300 l Wasser an und giebt zu der abgekühlten Lösung eine wässrige Lösung von 7 kg Natriumnitrit. Nach längerem Rühren entsteht die orangerothe Lösung der Diazoverbindung: [n = n. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. N'amin. NH_2. db., die dann mit den angegebenen Componenten in alkalischer bez. essigsaurer Lösung zu Farbstoffen der allgemeinen Formel: n. R [azo-p-Phenylendiamin-azo] n. 1. N'amin. NH_2 gekuppelt wird. — Vergl. Amer. Pat. 491 410; 511 688; 512 167; Engl. Pat. 227/1892; 6630/1892; Franz. Pat. 221 378.

Pat. 72 544, (M.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser: Man färbt Wolle im sauren Bade mit Combinationen, welche noch eine diazotirbare Amidogruppe enthalten, z. B. [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. disulfosäure. $(OH)_2$, und entwickelt

dann Disazofarbstoffe durch nach einander folgende Behandlung: 1. in angesäuerten Nitritbädern und 2. in mit essigsaurem Natron versetzten Bädern von Phenolen, Oxycarbonsäuren, sowie deren Sulfosäuren. — 74 726, (By.): Darstellung von „Polyazofarbstoffen“ auf der Faser. — 75 099, (A.): Die Diazoverbindung des Farbstoffes: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. wird zusammengelegt mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure R, 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . disulfosäure (Chromotropsäure) oder 1 . 8 . Amidonaphtolmonosulfosäure aus 1 . Naphtylamindisulfosäure des Pat. 40 571 (S. 142). Man vergl. zur Richtigstellung der Anschauungen über den Verlauf der Reaction die Erörterungen zu Pat. 72 394, S. 397. — 75 469, (B.): n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] n . 2 . 5 . Amidonaphtol . 7 . sulfosäure . NH_2 . OH . db. (S. 472). —

Pat. 78 937, (By.): Disazofarbstoffe mit Hülfe der monoalkylirten 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäure. Man erhält substantive Baumwollfarbstoffe dieser Art nach dem Verfahren des folgenden

Beispiels: n . 1 . 8 . Aethoxyn'ol-α-sulfos. . OH [azo-p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . 8 . Aethoxyn'ol . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$: 15 kg p-Amidoacetanilid werden in 200 l Wasser gelöst und in der Kälte mit 46 kg Salzsäure (21° B.) versetzt. Nach dem Versetzen mit Eis lässt man eine conc. wässrige Auflösung von 7 kg Nitrit zufliessen. Nach einer Stunde ist die Diazoverbindung fertig gebildet (sie soll deutlich einen geringen Nitritüberschuss zeigen) und wird nun einer kalten sodaalkalischen Lösung von 39 kg des Dinatriumsalzes der 1 . 8 . Aethoxyn'ol . 3 . 6 . disulfosäure zugesetzt. Man filtrirt das Zwischenproduct ab, mischt es mit 300 l Wasser und erhitzt unter Zusatz von 60 kg Natronlauge (35° B.) zum Kochen, bis die Acetylgruppe vollständig abgespalten ist, was man am Umschlag der Farbe leicht erkennen kann. Man fügt nun überschüssige Salzsäure hinzu, diazotirt abermals bei gewöhnlicher Temperatur durch Zugabe von 7 kg Nitrit in Lösung und combinirt dann mit 39 kg 1 . 8 . äthoxyn'ol . 3 . 6 . disulfosaurem Natron in stark sodaalkalischer Lösung. Der isolirte Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in alkaliechten, graublauen Nüancen an.

Anstatt die Acetylgruppe mit Natronlauge zu entfernen, kann man sie auch durch Säuren abspalten, und um zum gleichen Farbstoff zu gelangen, kann man vom p-Nitranilin ausgehen und nach dem Kuppeln die Nitrogruppe des (inact. b) n . OH . Oxyazofarbstoffes reduciren. Endlich ist es nicht unbedingt nothwendig, die erste Combination in alkalischer Lösung zu bewerkstelligen, sie gelingt auch in Gegenwart von freier Essigsäure.

Die Verbindung färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Kochsalzbade graublau. —

Pat. 81 836, (C.): **Zwk.** zur Darstellung von „Polyazofarbst.“ aus 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure. — 82 572, (B.): vergl. Oxaminblau 3 R. Die Combination:

n . 1 . Amidon'alin . NH_2 [azo-p-Phenylendiamin-azo] auxo. n . 1 . 5 . Amidon'ol . 7 . sulfosäure . NH_2 . OH . db.

färbt ungebeizte Baumwolle schwärzlich blau. — 90 010, (A.): vergl. S. 393.

II. Ord.: (b) Disazofarbstoffe, II. Ord. (der Benzolreihe) (I. 81, 83, 84).

I. Familie: ungemischte (b) Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 84).

Unter diese Familie fallen nur die zwei nachfolgenden Patente: Pat. 71 487, (C.): vergl. I. 84, I. Fam., II. Gatt., I. Art. — 75 292, (C.): vergl. I. 84, vergl. I. Fam., II. Gatt., II. Art. —

II. Familie: gemischte (b) Disazoafarbstoffe II. Ord. (I. 84).

Man vergl. die versagte Patentanmeldung: C. 3949: I. 84, II. Fam., II. Gatt., I. Art; ferner Pat. 67 261, (By.): Neuerung in dem Verf. zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 73 460, (C.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus „Tetrazofarbstoffen“ und Amidodiphenylamin, — und endlich

Pat. 87 973, Leop. Casella & Co., in Frankfurt a/M.: V. z. D. von Triazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_3$- oder $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure enthalten. — Ausgelegt 11. Aug. 1892; ertheilt 14. Juli 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Trisazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \beta_3$- oder $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, gemäss den durch die Pat. 83 572 (S. 349) und 84 460 (S. 354) geschützten Verfahren, darin bestehend, dass Azokörper vom Typus

$$C_{10}H_5 \begin{cases} (\alpha_1) - n = n - C_6H_4 \,.\, NH_2 \ (p) \\ SO_3H \ (\beta_3 \text{ oder } \beta_4) \\ (\alpha_2) - n = n \ - R, \end{cases}$$

(wo R ein Phenol bedeutet) diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt werden.

2. Die besonderen Anwendungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass der Farbstoff aus Acet-p-phenylendiamin und $\alpha_1 \beta_3$- bez. $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminsulfosäure diazotirt, mit Phenol, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, $\beta_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure combinirt, dann verseift, wieder

diazotirt und mit $\beta_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure (γ) gemäss Pat. 55 648 (S. 462) combinirt wird.

An Stelle des Acet-p-phenylendiamins kann auch das p-Nitranilin treten; anstatt zu verseifen, muss man dann mit Schwefelalkalien reduciren. Von den schon längst bekannten Combinationen des engl. Pat. 16 484/89 unterscheiden sich die obigen Farbstoffe zunächst durch die Gegenwart des sulfurirten Naphtylamins in Mittelstellung; sie verleiht ihnen die Affinität zur Wollfaser und damit den Charakter sog. Halbwollfarbstoffe. Substantive Baumwollfarbstoffe sind sie ohnedies als Abkömmlinge des p-Phenylendiamins. Ausserdem ist aber die Benutzung der 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . sulfosäure als Endcomponente von besonderem Einfluss auf die Lichtechtheit und auf die chemischen Eigenheiten, wie z. B. die Diazotirbarkeit der Producte.

Beispiel: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 25 k 1 . 7 . Naphtyaminsulfosäure in salzsaurer Lösung combinirt, dann wird stärker angesäuert, und die entstandene Combination: [inact. b . Acet-p-phenylendiamin azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . db mit 7,2 kg Nitrit diazotirt. Die rothbraun gefärbte Diazoverbindung trägt man ein in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg 1 . 4 . N'olsulfosäure. Nach vollendeter Reaction wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und 3 Stunden lang zum Kochen erhitzt, wodurch unter Abspaltung der Acetgruppe der Farbstoff: {[act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs.-azo} n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH entsteht. Wird nun die erkaltete Lösung mit genügend Salzsäure und 7 kg Nitrit versetzt, so diazotirt sich der act. sec. Disazofarbstoff langsam. Nach mehrstündigem Rühren lässt man die Diazoverbindung einlaufen in eine stark sodaalkalische Lösung von 27,2 kg 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. Der Farbstoff:

auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db ({[azo-p-Ph'endiamin-azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs.-azo} n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH)

bildet sich sofort. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

In analoger Weise werden die folgenden Combinationen erhalten:

{[act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . 7 . N'amin-azo} combinirt mit	diazotirt und combinirt mit 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. färbt Baumwolle
Phenol	schwarz
2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfosäure (R.)	graublau
2 . 8 . Dioxynaphtalin . 6 . sulfosäure	grünschwarz
1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure	grünschwarz

Ebenso wenig zahlreich an Individuen wie die II. Ordnung ist die III. Ausser den bereits in I. S. 85 genannten Beispielen der Pat. 67 261 und 71 487 gehören nur noch hierher: Pat. 73 460, s. o. und S. 408, und 75 992; desgl. —

II. Hauptordnung: (n) Disazofarbstoffe (der Naphtalinreihe).
(I. 79, 85, 86.)

I. Ord.: (n) Disazofarbstoffe I. Ord. (der Naphtalinreihe).
(I. 85, 86.)

I. Familie: ungemischte (n) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 86).

Pat. 39 954, (B.): V. z. D. gelber, rother und violetter Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung des 1.5. Naphtylendiamins. Vom 9. Nov. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. von gelben, rothen und violetten Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung des 1.5. Naphtylendiamins (entsprechend dem α-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 216° C.) mit je 2 Molecülen der Monosulfosäuren von 1. und 2. Naphtylamin, 1. und 2. Naphtol oder der Salicylsäure.

Das von A. Römer 1886 erfundene

Naphtylenroth: (B.): n.1.4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-1.5. Naphtylendiamin-azo] n.1.4. N'aminslfs.. NH_2. ind. ist der erste technisch hergestellte substantive Farbstoff, dessen zu Grunde liegendes Diamin nicht der Benzidin- oder der Pseudobenzidinreihe angehört; er ist deswegen von historischem Interesse. Der Farbstoff an sich hat eine besondere Bedeutung nicht erlangt. Man stellt ihn nach der folgenden Methode dar:

23 kg salzsaures 1.5. Naphtylendiamin werden mit 125 kg Salzsäure, 35 %, 250 kg Wasser und 250 kg Eis fein vertheilt und mit 14 kg Natriumnitrit, das in der dreifachen Menge Wasser gelöst ist, diazotirt. Nur durch Anwendung des starken Salzsäureüberschusses und der stark herabgedrückten Temperatur erzielt man eine glatte Tetrazotirung. Die entstandene röthlichgelbe, klare Lösung wird sodann in eine Lösung von 70 kg naphthionsaurem Natron und 200 kg Natriumacetat in 3000 l Wasser und Eis eingetragen. Es erfolgt sogleich die Bildung des Zwischenproductes. Man lässt nun mehrere Tage, bez. so lange rühren, bis eine mit Soda alkalisch gemachte Probe beim Erwärmen keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, und beim Färben auf Baumwolle in alkalischer Lösung ein reiner Farbenton erzeugt wird; dann übersättigt man mit Soda, kocht auf und lässt auskrystallisiren. N. findet beschränkte Anwendung in der Baum-

wollfärberei, und besitzt, wie die meisten substantiven Farbstoffe, die Fähigkeit, basische Farbstoffe, z. B. Fuchsin, zu fixiren. Man überfärbt nach dem Spülen im lauwarmen Bade.

Naphtylenroth ist ein braunrothes Pulver, welches sich leicht in heissem Wasser mit rother Farbe löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen violettschwarzen Niederschlag, während Natronlauge die Lösung nicht verändert. Es löst sich in conc. Schwefelsäure blau, beim Verdünnen entsteht eine violettschwarze Fällung. — Sch.-Jul. III. 240; Lehne Nr. 118; Hummel-Kn. 312; Lefèvre 267; Engl. Pat. 14625/1886; Amer. Pat. 359576; Handb. 602; Friedl. I. 526.

n. 2. N'aminsulfosäure. NH_2. ind. [azo-1.5. N'ylendiamin-azo] n. 2. N'aminsulfosäure. NH_2. ind.

n. 1. und 2. N'olsulfosäure. OH [azo-1.5. N'ylendiamin-azo] n. 1. und 2. N'olsulfosäure. OH.

b. Salicylsäure. OH [azo-1.5. N'ylendiamin-azo] b. Salicylsäure. OH.

Pat. 45788, Ever & Pick in Berlin: Darstellung von Naphtylendiaminen. — 61174, (C.): Darstellung von Diamidonaphtalin-β-disulfosäure. In der Patentbeschreibung ist beiläufig erwähnt worden, dass die Säure eine Tetrazoverbindung liefert, die sich mit „Aminen und Phenolen zu werthvollen Disazofarbstoffen vereinigen lässt".

Pat. 62075, (C.): V. z. D. von Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus der Diamidonaphtalin-β-dislfs. Vom 3. Sept. 1890 ab; ausgelegt 25. Juni 1891; ertheilt 9. März 1892.

Patentanspruch: 1. V. z. D. eines rothvioletten Farbstoffes (Naphtylenviolett) durch Combination der Tetrazoverbindung der Diamidonaphtalin-β-dislfs. mit 2 Mol. α-Naphtylamin.

2. Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung des nach Anspruch 1 erhaltenen „Naphtylenvioletts" mit 2 Aequivalenten folgender Körper:

Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphtolmonoslfs. (Schäffer, F und Bayer), α-Naphtol-α-slfs. (Laurent), β-Naphtylaminmonoslfs. (Brönner und F), Dioxynaphtalinslfs. (G), Amidonaphtolslfs.

Die 1.5. Naphtylendiamin. 3.7. dislfs. wird nach Pat. 61174 gewonnen, indem man die 2.6 = 3.7. Naphtalin-β-disulfosäure in conc. schwefelsaurer Lösung dinitrirt und das durch Eingiessen in Kochsalzlösung abgeschiedene 1.5. dinitronaphtalin. 3.7. disulfosaure Salz mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Zur Darstellung des Naphtylenvioletts verfährt man folgendermaassen:

36,2 kg 1.5.diamidonaphtalin.3.7.dislfs. Natron werden in 400 l Wasser gelöst; man setzt 60 kg Salzsäure 21° B. hinzu und tetrazotirt unter guter Kühlung mittelst ca. 14 kg Nitrit. Die hellgelbe, unlösliche Tetrazoverbindung wird abfiltrirt, wieder angeschlemmt und unter Rühren eingetragen in eine Lösung von 36 kg salzsaurem 1.N'amin in 600 l Wasser. Man lässt rühren, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Es ist unvortheilhaft, die Reaction zu beschleunigen durch Zusatz von Soda oder essigsaurem Natron. Das Naphtylenviolett wird für sich kaum verfärbt, dagegen dient es zur Erzeugung dunkler Töne, indem man seine Färbung auf der Faser tetrazotirt und mit geeigneten Substanzen combinirt. So ist z. B. **Diamincatechu** die 1.Naphtolcombination.

Zur Ueberführung in die Tetrazoverbindung werden 67 kg Naphtylenviolett: n.1.N'amin.NH_2.db [azo-1.5.Naphtylendiamin.3.7.dislfs.-azo] n.N'amin.NH_2.db in 5000 l heissem Wasser gelöst, mit 100 kg Salzsäure ausgefällt und nach dem Abkühlen auf ca. 15° C. mit 15 kg Natriumnitrit versetzt. Nach mehrstündigem Stehen kann man die in Wasser unlösliche braune Tetrazoverbindung zum Combiniren benutzen. Man erhält folgende Färbungen:

mit Phenol	combinirt	: ziegelroth,
„ Resorcin	„	: violett,
„ m-Phenylendiamin	„	: schwarz,
„ m-Toluylendiamin	„	: grauschwarz,
„ 2.6.Naphtolsulfosäure	„	: schwarzgrau,
„ 2.7.Naphtolsulfosäure	„	: schwarzgrau,
„ 2.8.Naphtolsulfosäure	„	: grau,
„ 1.4.Naphtolsulfosäure	„	: grau,
„ 2.Naphtol.3.6.disulfosäure . .	„	: schwarzblau,
„ 2.Naphtol-δ-disulfosäure . . .	„	: schwarzblau,
„ 1.4.Naphtylaminsulfosäure . .	„	: braun,
„ 1.5.Naphtylaminsulfosäure . .	„	: grauschwarz,
„ Dioxynaphtalindisulfosäure G . .	„	: grau (grünlich),
„ 2.Amido.8.n'ol.6.sulfosäure .	„	: grauschwarz,
„ 2.6.Naphtylaminsulfosäure . .	„	: schwarz,
„ 2.7.Naphtylaminsulfosäure . .	„	: schwarz.

— Friedl. III. 727; Amer. Pat. 464 566; Engl. Pat. 15 346/1890; Franz. Pat. 208 526.

Merkwürdigerweise wurde eine Patentanmeldung Casellas, betreffend Darstellung von (n) Disazofarbstoffen aus Diamidonaphtalin-β-disulfosäure

(C. 3641, Kl. 22) versagt, wennschon sie nur als Erweiterung vorstehenden Patentes aufzufassen ist.

Beansprucht wurden durch sie die Combinationen aus Tetrazonaphtalin-β-disulfosäure mit zwei Aequivalenten einer Reihe von combinationsfähigen Körpern.

In den Handel kommt das Diamingoldgelb: (C.), Jaune d'or Diamine: (M. Ly.). Es ist das Natriumsalz der Combination: b.pr. Phenol. OH [azo-1.5. Naphtylendiamin. 3.7. dislfs.-azo] b. Aethoxybenzol (O. C_2H_5), und wird erhalten durch Aethylirung des Körpers: b. pr. Phenol. OH [azo-1.5. Naphtylendiamin. 3.7 dislfs.-azo] b. pr. Phenol. (OH), wobei nach den Untersuchungen von R. Meyer & Schäfer (Ber. 27, 3358) nur das Mono-, nicht das Diäthylproduct entsteht. Es ist ein orangegelbes Pulver, leicht löslich in heissem Wasser mit orangegelber Farbe. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure braune, Natronlauge orangegelbe Flocken; auch mit Metallsalzen erhält man Niederschläge. D. ist in Schwefelsäure violett löslich, beim Verdünnen fallen zunächst grüne, dann braune Flocken aus. Es dient zum Bedrucken von Wolle, zum Gelbfärben von Baumwolle und Leinen; man setzt dem Färbebade 20 % Kochsalz und 5 % Soda zu. — Sch.-Jul. III. 255; Handb. 612; Friedl. III. 728; Lefèvre 269; vergl. ferner: Patentanmeldung L. 6538; Amer. Pat. 472 121; Franz. Pat. 182 063.

Pat. 68 171, (C.): Naphtylenviolett als diazotirbarer Disazofarbstoff wird benutzt zur Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser (S. 408). — 70 890, (C.): Die 1.5. Naphtylendiamin. 2. slfs. lässt sich tetrazotiren und mit Aminen und Phenolen combiniren. — 72 665: Kalle in Biebrich: Combination der Tetrazoverbindung der 1.5. Naphtylendiamindislfs. mit Aminen und Phenolen und deren Sulfosäuren. — 74 726 (By.): Darstellung von Polyazofarbstoffen auf der Faser. — 78 967, (C.): Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser, indem man vorfärbt mit der Combination: n. 1.6. oder 1.7. Naphtylaminslfs.. NH_2. db [azo-Diamidonaphtalin-β-dislfs.-azo] n. 1.6. oder 1.7. Naphtylaminslfs.. NH_2. db, dann das Gewebe im schwach sauren Bade mit salpetrigsauren Salzen behandelt und nun in alkalischer Lösung mit Componenten zusammengelegt.

Pat. 84 627, (A.): D. v. Azofarbstoffen aus $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure. 13. Febr. 1894; 13. Dec. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen aus $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung derselben mit 2 Mol. β-Naphtol, β-Naphtylamin oder Salicylsäure combinirt.

Die 2.7. Naphtylendiamindisulfosäure, welche aus der 2.7. Dioxynaphtalindisulfosäure (Ber. 13, 1959) durch Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck entsteht, lässt sich durch Einwirkung von 2 Mol. Nitrit in mineralsaurer Lösung in eine braunroth gefärbte Tetrazoverbindung überführen, die mit geeigneten Substanzen zu brauchbaren Farbstoffen gekuppelt werden kann. Die Combination mit 2. Naphtol ist krystallinisch, sie färbt Wolle scharlachroth, diejenige mit 2 Mol. Naphtylamin braunroth, und die mit 2 Mol. Salicylsäure braungelb.

Versagt wurde die Patentanmeldung von Leonhardt & Co. in Mühlheim: L. 6538 auf ein Verfahren zur Darstellung eines alkaliechten, gelben Farbstoffes, indem bei dem durch Pat. 42 466 geschützten Verfahren der dort namhaft gemachte Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol oder Kresol durch den Farbstoff aus Tetrazonaphtalindisulfosäure und Phenol oder Kresol ersetzt wird.

II. Familie: gemischte (n) Disazofarbstoffe I. Ordnung. (I. 86.)

Pat. 72 544, (M.): Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser. Vergl. I. Fam. — 74 726, (By.): Darstellung von „Polyazofarbstoffen" auf der Faser. — 79 910, (C.): Zwk.; vergl. n (n. az. n) n' Fbst.

Pat. 79 952, (M.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen für Wolle, welche sich vom $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin ableiten. 17. Juli 1891; 6. März 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Wolle im sauren Bade rothviolett, violettschwarz bis blauschwarz färbenden, auxochromreichen, licht- und walkechten Disazofarbstoffen, welche sich vom 1.4. Naphtylendiamin ableiten nach dem Typus:

$$\text{n . Naphtalinderivat (auxochr.) . n} = \text{n . } C_{10}H_6 \text{ . n} = \text{n . n . Naphtalinderivat (auxochr.)}$$

darin bestehend, dass man die nach den Pat. 67 426 (S. 190) und 68 022 (S. 192) erhaltenen Farbstoffe, soweit dieselben von Naphtalinderivaten sich ableiten und nach der Formel:

$$NH_2 \text{ . } C_{10}H_6 \text{ . n} = \text{n . (n) Naphtalinderivat (auxochr.)}$$

zusammengesetzt sind, diazotirt und mit vom Naphtalin derivirenden Componenten, welche mit auxochromen Gruppen (OH, NH_2 u. s. w.) ausgestattet sind, combinirt.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch 1 geschützten Verfahrens die Combination der Diazoverbindung des nach den Pat. 67 426 und 68 022 erhaltenen Farbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin und β-Naphtoldislfs. R von der Zusammensetzung:

$$[NH_2 . C_{10}H_6 . n = n] C_{10}H_4 . \genfrac{}{}{0pt}{}{— OH}{— (SO_3Na)_2}$$

mit

α-Naphtolmonosulfosäure von Névile & Winther,
α-Naphtolmonosulfosäure S des Pat. 40571 (S. 142),
α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571,
α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45776,
Naphtoldisulfosäure des Pat. 38281,
α-Naphtoldisulfosäure, deren Anhydrid die Naphtosultondisulfosäure des Pat. 56058 vorstellt,
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer),
β-Naphtolmonosulfosäure des Pat. 18027 (S. 326),
β-Naphtolmonosulfosäure F des Pat. 42112,
β-Naphtoldisulfosäure R des Pat. 3229 (S. 134),
β-Naphtoldisulfosäure δ des Pat. 44079,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure G }
Dioxynaphtalinmonosulfosäure R },
welche beide aus den β-Naphtoldisulfosäuren R und G des Pat. 3229 durch Verschmelzen mit Aetzalkali erhalten werden,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche aus der α-Naphtoldisulfosäure ε des Pat. 45776 erhalten wird,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure des Pat. 67829,
Dioxynaphtalinmonosulfosäure des Pat. 42261,
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere A }
Dioxynaphtalindisulfosäure Isomere B }, welche beide bei dem Verschmelzen der β-Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038 (S. 177) mit Aetzalkalien entstehen,
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrisulfosäure, welche durch Weitersulfurirung der α-Naphtoldisulfosäure S des Pat. 40571 gewonnen wird, mit Aetzalkalien verschmilzt,
Dioxynaphtalindisulfosäure, welche entsteht, wenn man die α-Naphtoltrislfs. des Pat. 10785 mit Alkalien verschmilzt,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-β-disulfosäure des Pat. 67563,
Trioxynaphtalinmonosulfosäure, welche durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure des Pat. 22038 (S. 177) mit Aetzalkalien entsteht,
α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtylamin,
$\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin,
β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°,
α-Oxynaphtoësäure,
Naphthionsäure,

1.5. Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure Brönner, β-Naphtylamin-δ-sulfosäure, β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, β-Naphtylamin-α-sulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R.

Die secundären ((n) n) n. Disazofarbstoffe leiten sich bekanntlich von dem allgemeinen Typus $\{[(SO_3Na)_x\ C_{10}H_{8-(x+1)}.n=n]\ C_{10}H_6.n=n\}\ C_{10}H_{8-(y+x+1)}\ (SO_3Na)_x.(OH)_y$ ab und erscheinen demzufolge auch als unsymmetrische Derivate des mittelständigen 1.4. Naphtylendiamins. Es wäre dann eine der beiden Azogruppen in der Regel verbunden mit einer Componente, welche auxochrome (OH, NH_2 u. s. w.) Gruppen (cf. Witt: Ber. 21, 325) enthält, die andere dagegen in der Regel mit einer blossen Kohlenwasserstoffsäure ohne Auxochrome.

Da nun, gemäss der Witt'schen Theorie, die auxochromen Gruppen einerseits den Chromogenen saure oder basische Eigenschaften verleihen, wodurch die Natur des Farbstoffes wesentlich verändert, andererseits ihr Eintritt die Färbung der Körper erheblich modificirt, indem sie meist gesteigert oder häufig sogar erst hervorgerufen wird (Nietzki, Org. Farbstoffe, II. Aufl. S. 11), so muss ein in die Kohlenwasserstoffsäure obiger Verbindung eingeführter auxochromer Complex von bedeutendem Einfluss auf den Character einer solchen Verbindung sein.

Dieses Ziel wird von (M.) erreicht durch Anwendung der (act. n) n. OH Oxyazofarbstoffe, speciell der Verbindung: $[NH_2.C_{10}H_6.n=n]$ n. 2. N'ol. 3.6. dislfs.. OH als Ausgangsmaterial, deren freie Amidogruppe sich nach dem Verfahren des folgenden Beispieles leicht in die Diazogruppe umwandeln lässt.

1 Mol. des nach Pat. 67 426 (S. 190) erhaltenen, eben genannten Farbstoffes (517 Theile) werden in der 8—10fachen Menge Wasser gelöst und mit 365 Theilen Salzsäure 30 % versetzt. Dabei verwandelt sich die erst vorhandene blaue Lösung in einen rothen Brei, der das sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Ausgangsmaterials vorstellt. — Hierauf versetzt man die durch Eis gekühlte Lösung bei 5—15° C. allmählich und unter guter Rührung mit einer Lösung von 70 Theilen Nitrit in 300 Theilen Wasser und überlässt hierauf die Mischung einige Stunden sich selbst. Die Diazotirung ist vollendet, wenn eine Probe beim Verdünnen mit Wasser eine vollkommen klare Lösung giebt.

Diese Diazoflüssigkeit lässt man nun unter gutem Rühren in eine auf circa 0° C. abgekühlte Lösung von 385 Theilen 2. naphtol. 3.6. disulfosaurem Natron R und 275 Theilen Soda in 7000 Theile Wasser einfliessen, worauf die Farbstoffbildung sofort beginnt und in wenig Stunden

beendet ist. Die völlige Ausscheidung des Farbstoffes wird durch Kochsalz bewirkt.

Er färbt in hellen Nüancen rein grünstichig blau, in dunklen Tönen blauschwarz.

An Stelle von Soda kann zur Combination auch Aetznatron oder essigsaures Natron angewandt werden. Die sonst im Patentanspruch genannten Combinationen werden auf analoge Weise gewonnen.

II. Ord.: (n) Disazofarbstoffe II. Ord. (der Naphtalinreihe).
(I. 85, 87.)

Pat. 73 460, (C.): Erzeugung von Farbst. auf der Baumwollfaser aus „Tetrazofarbstoffen“ und Amidodiphenylamin. — 87 134; vergl. ((n) n) n. OH. sec.. Fbst. S. 364.

III. Ord.: (n) Disazofarbstoffe III. Ord. (der Naphtalinreihe).
(I. 85, 87.)

Pat. 62 075, (C.): Darstellung von Dis- und Tetrazofarbstoffen aus der Diamidonaphtalin-β-disulfosäure; vergl. I. Ord. I. Fam. S. 402. — 68 171, (C.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser, indem man mit „Naphtylenviolett“: n. 1. Naphtylamin. NH_2. db [azo-Diamidonaphtalin-β-disulfosäure-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db vorfärbt. Bringt man das violett gefärbte Gewebe in ein schwach saures Nitritbad, so geht die Färbung sofort durch Blau in ein catechuähnliches Braun über, welches fest an der Faser haftet. Die so gebildete Tetrazoverbindung wird selbst beim Trocknen der kalt gewaschenen Faser nicht zerstört. In schwach saurem oder alkalischem, heissem Bade wird sie dagegen ohne wesentliche Farbenänderung zersetzt, so dass die Faser nach einer solchen Behandlung echt catechubraun gefärbt ist. Geht man mit der mittelst Tetrazoverbindung braun gefärbten Faser in wässrige oder alkalische Lösungen von Monaminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsproducten, Sulfo- und Carbonsäuren ein, und setzt dem Bade, je nach der Natur der angewandten Substanz, kohlensaures Alkali oder essigsaures Natron zu, so werden Färbungen gewonnen, welche denjenigen ähnlich sind, welche erhalten werden durch Ausfärben der entsprechenden Combinationen des Pat. 62 075, sich indessen vor ihnen meist durch eine noch grössere Echtheit auszeichnen. — 73 460, (C.),: Bean-

spruclit wird die Anwendung des p-Amidodiphenylamins zur Erzeugung echter Farbstoffe auf der Baumwollfaser, darin bestehend, dass die mit diazotirbaren Tetrazofarbstoffen gefärbte Faser durch ein Bad, welches salpetrige Säure enthält und ein zweites Bad, welches Amidodiphenylamin enthält, gezogen wird. Es entstehen dann Farbstoffe z. B. von der Zusammensetzung: auxo. b. Amidodiphenylamin . NH . C_6H_4 . NH_2 {azo . n . 1 . Naphtylamin [azo-Diamidonaphtalin-β-disulfosäure-azo] n . 1 . Naphtylaminazo} auxo. b . Amidodiphenylamin . NH . C_6H_4 . NH_2. — 78 967, (C.): Aehnlich dem vorhergehenden Patent: Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser. 2. Zusatz zum Pat. 68 171 (S. 408). — (n) Disazofarbstoffe höherer Ordnungen (V), indessen sehr zweifelhafter Natur, enthält das Pat. 83 015 (S. 254).

II. Unterklasse: Mehrkernige Disazofarbstoffe. (I. 79, 87, 88.)

I. Hauptordnung: (aa) Disazofarbstoffe (der Diphenylreihe). (I. 88, 89.)

I. Ord.: (aa) Disazofarbstoffe I. Ord. (der Diphenylreihe). (I. 89, 90.)

I. Familie: ungemischte (aa) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 90, 91.)

I. Gattung: b (aa) b . Disazofarbstoffe I. Ord. I. 91.

Fast jede einzelne Gruppe der (aa) Disazofarbstoffe, die beinahe insgesammt ungebeizte Baumwolle seifenecht anzufärben vermögen, besitzt Vertreter von besonderem Interesse. Die einen zeigen eine grosse Lichtbeständigkeit, oder werden nicht nur für Baumwolle, sondern auch zum Färben von Wolle benutzt; andere zeichnen sich aus durch die Reinheit ihrer Nüancen, wieder andere durch ihre besondere Deckkraft, durch das Vermögen, als Beizengrund für basische Farbstoffe zu dienen, durch ihre Fähigkeit sich auf der Faser diazotiren und combiniren zu lassen, oder durch die Leichtigkeit, mit der sie weiss geätzt werden können. Durch diese und andere Eigenschaften haben sich die (aa) Disazofarbstoffe eine bedeutende Stellung in der Färbereitechnik errungen, die nur erschüttert werden könnte durch die weitere Ausbildung des Verfahrens zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. Für Blau und Roth sind bereits vortreffliche Fortschritte nach dieser Richtung hin gemacht worden, und dadurch die Färbereien zu Concurrenten der Farbenfabriken geworden, ein Entwicklungsprocess, der sich auch weiterhin mit Nothwendigkeit vollziehen muss, je mehr die wissenschaftliche Chemie eine Heimstätte in den Laboratorien

der Färbereien und Druckereien findet und ihrem Werthe nach gewürdigt wird. Das Färbereigewerbe ist im Begriff, in eine Färbereiwissenschaft überzugehen und kann demgemäss nicht mehr nach Handwerksregeln geführt werden.

I. Art: b.OH (aa) b.OH.Farbst. I. Ord. (I. 91.)

Pat. 29067, (M.): Darstellung von wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten: b.pr.Resorcin $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b.pr.Resorcin $(OH)_2$ (S. 50). — 29957, Direction des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim: Tolidin- und Benzidindisulfosäuren comb. mit 2 Mol. irgendwelcher Phenole.

Pat. 31658, (By.): V. z. D. gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren. Vom 14. Juni 1884.

Patentanspruch: Die Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixylyl auf die Oxybenzoësäuren.

Die Patentbeschreibung ist werthlos, da sie fehlerhaft ist, und der Anspruch enthält eine grobe Unrichtigkeit: Diamidodixylyl konnte bis jetzt anderweitig nicht dargestellt werden, und selbst den Farbenfabriken dürfte das noch nicht gelungen sein! Und doch ist dieses Patent von sehr grosser Bedeutung, da die für die Baumwollfärberei so ungemein wichtig gewordenen Chrysaminmarken auf seiner Grundlage hergestellt werden.

Chrysamin G: b.Salicylsäure.OH [azo-Benzidin-azo] b.Salicylsäure.OH wird gewonnen, indem man 10 kg Benzidinbase in 500 l Wasser unter Zugabe von 28 kg Salzsäure 20° B. löst und bei 5° C. mittelst circa 7,5 kg Nitrit in 50 l Wasser tetrazotirt. Die Tetrazolösung lässt man in eine eiskalte Lösung von 15 kg Soda und 8,2 kg Salicylsäure in 500 l Wasser einlaufen. Nachdem sich das Zwischenproduct gebildet hat, fügt man das zweite Molecül Salicylsäure: 8,2 kg, gelöst mit 5 kg Soda in 500 l Wasser und so viel NaOH, dass das H-atom der OH-gruppe durch Na ersetzt ist, hinzu und lässt längere Zeit rühren. Die Combination zur wirklichen Tetrazoverbindung muss eine vollkommene sein, da sonst die Reinheit der Nüance erheblich leidet, was einestheils seinen Grund zu haben scheint in der Bildung eines Diazooxykörpers (entsprechend der Diazoamidoverbindung), während andererseits die Möglichkeit, dass Verunreinigungen durch primäre Disazofarbstoffbildung entstehen, nicht ganz ausgeschlossen ist. Das entstandene Chrysamin soll ohne weitere Reinigung die Nüance des Handelsproductes besitzen. Es löst sich in der 100fachen Menge

kochenden Wassers mit braungelber Farbe auf; Salzsäure und selbst verdünnte Essigsäure erzeugen eine braune Fällung, während Natronlauge rothbraun färbt. Conc. Schwefelsäure löst Chrysamin rothviolett. Es wird verwerthet zum directen Färben von Baumwolle und Leinen, wobei 5 % phosphorsaures Natron und 3 % Seife hinzugegeben werden, häufig indessen auch zum Nüanciren von Türkischroth. Kupferne Kessel sind zu vermeiden. Durch Behandlung mit einer Lösung von Kupfervitriol oder Eisenvitriol werden die Färbungen matter, allerdings auch bedeutend echter. Chrysamin ist einer der lichtechtesten Benzidinfarbstoffe; durch gelindes Chloren wird es etwas heller und matter, durch starke Chlorkalklösung 1 : 5 wird es zerstört. Sch.-Jul. III. 195; Frank: Amerik. Pat. 329 638; Lehne Nr. 136; Handb. S. 608; Friedl. I. 465; Schultz, Chem. II. 2, 304; Lefèvre: 273, 412, 468, 469; Hummel. Kn. II. 300; Engl. Pat. 9162/1884; 9606/1884;

Kresotingelb G entsteht aus Tetrazodiphenyl und 2 Mol. o-Kresotinsäure: b. o-Kresotinsäure. OH [azo-Benzidin-azo] b. o-Kresotinsäure. OH. Er wurde von Rudolph & Priebs im Jahre 1888 erfunden und dient denselben Zwecken wie Chrysamin G, mit dem es auch in seinen Eigenschaften fast völlig übereinstimmt. Amerik. Pat. 394 841; Engl. Pat. 7997/1888; Sch.-Jul. III. 196; Handb. S. 609; Lefèvre 275.

Chrysamin R: (A.), (By.), (L.), (Lev.); b. Salicylsäure. OH [azo-Tolidin-azo] b. Salicylsäure. OH, von Frank 1884 erfunden. Es ist in Wasser schwer mit braungelber Farbe löslich. Salz- und verdünnte Essigsäure scheiden braune Flocken ab, während Natronlauge die Lösung rothbraun macht. Schwefelsäure löst es rothviolett, beim Verdünnen: Ausscheidung braunen Niederschlages. Chrysamin R findet dieselbe Anwendung wie G. — Sch.-Jul. III. 220; Lehne Nr. 158; Handb. 609; Schultz, Chemie II. 2, 317; Lefèvre 337; Friedl. I. 465.

Kresotingelb R: (A.), (By.); b. o-Kresotinsäure. OH [azo-Tolidin-azo] b. o-Kresotinsäure. OH wurde von Rudolph & Priebs im Jahre 1888 erfunden. Seine Darstellung entspricht derjenigen des Chrysamins. Es ist ein hellbraunes Pulver, in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich. Zusatz von Salzsäure fällt braune Flocken, verdünnte Essigsäure gelbe, Natronlauge giebt orangefarbenen Umschlag. In conc. Schwefelsäure ist es löslich mit violetter Farbe; beim Verdünnen entsteht ein anfangs blauer, dann grüner und schliesslich gelb werdender Niederschlag. Verwendung wie Chrysamin. — Amer. Pat. 394 841; Sch.-Jul. III. 222; Handb. S. 610; Lefèvre 337.

Pat. 33 088, (By.): Benzidinsulfon und dessen Sulfosäuren combinirt mit 2 Molecülen Phenol oder Resorcin (S. 440). — 38 664, (By.): Die in der Patentbeschreibung characterisirte Benzidinmonosulfosäure wird gekuppelt mit 2 Molecülen Phenol, Resorcin, Phenolcarbonsäure oder Resorcylsäure (S. 443). — 38 802, (By.): Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther auf Phenole, Resorcin, Phenolcarbonsäuren und Resorcylsäure. — 41 819, Dr. Ludw. Paul in Fürstenberg a/O.: m-Diamidodiphensäure + 2 Mol. Phenole (!). — 43 433, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser beim Drucken, darin bestehend, dass man eine nach der üblichen Weise hergestellte Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin oder Diamidodiphenoläther mit einer der in den Druckereien üblichen Verdickungen anrührt, aufdruckt und kalt verhängt; dann das so behandelte Gewebe durch eine alkalische Lösung von Phenol oder Resorcin passiren lässt. — 44 089, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel: b. Salicylsäure. OH [azo-m-Diamidodiphensäure-azo] b. Salicylsäure. OH: unreines Gelb ohne technische Bedeutung. — 44 160, Dieselbe: Combination von Tetrazo-m-diphenyldicarbonsäure mit 2 Mol. Resorcin. — 44 906, (By.): Benzidin und Tolidin + 2 Mol. m-Oxytoluylsäure. — 46 134, (C.): Diamidoaethoxyphenyl und Diamidoaethoxyphenyltolyl tetrazotirt und combinirt mit 2 Mol. Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure und Kresol.

Pat. 46 438, (B.): V. z. D. v. Tetrazofarbstoffen aus Carbazol. — Vom 23. August 1888 ab; ausgelegt den 1. October 1888; ertheilt den 16. Januar 1889.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Diamidocarbazol, bestehend in der Reduction von Dinitrocarbazol mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, vorzugsweise aber mit Zinkstaub und Natron- bezw. Kalihydrat.

2. V. z. D. v. Carbazolgelb, bestehend in der Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patentanspruch 1 genannten Diamidocarbazols mit 2 Mol. Salicylsäure.

Das geeignete Dinitrocarbazol erhält man, wenn man in eine auf 80° C. erhitzte Mischung von 1 Gewichtstheil Carbazol mit 5 Theilen Eisessig langsam und unter gutem Rühren 1,3 Theile Salpetersäure spec. Gew. 1,38 einträgt und dann noch eine halbe Stunde auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Dinitrocarbazol als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Zur Reduction rührt man 6,5 kg des Dinitrokörpers mit 30 kg Wasser zu einem Teige an und vermischt kalt mit 10 kg Zinkstaub. Man erwärmt auf 50° C. und trägt 25 kg Natronlauge 40° B. ein. Nach 9stündigem Erhitzen auf 90° C. vermischt man mit 100 l Wasser

und filtrirt. Das Gemenge der abfiltrirten Rohbase mit unangegriffenem Zinkstaub wird in 50 l Salzsäure (20° B.) eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz, vermischt mit salzsaurem Diamidocarbazol, ausscheidet. Man löst den abfiltrirten Niederschlag in 150 l Wasser, kocht zum Entfärben mit Thierkohle und fällt das Sulfat der Base durch 10 kg Glaubersalz. Es ist in Wasser schwer löslich, ebenso die freie Base.

Carbazolgelb: (B.), ist das 1888 von Bohn dargestellte Natronsalz der Combination: b. Salicylsäure . OH [azo-Diamidocarbazol-azo] b. Salicylsäure . OH: 5 kg Diamidocarbazolsulfat werden mit 6 kg Salzsäure (20° B), 100 kg Wasser und 100 kg Eis fein vertheilt und mit 5 kg Natriumnitrit, gelöst in der 3 fachen Menge Wasser, tetrazotirt. Die entstandene Lösung wird sodann in eine Lösung von 4,75 kg Salicylsäure in 200 l Wasser und 15 kg Natronlauge (40° B.) eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth, nach 24 stündigem Rühren ist sie gelbbraun geworden. Man kocht auf und salzt den Farbstoff durch Kochsalz aus. Er bildet einen braunen, krystallinischen Niederschlag, den man mit wenig Wasser wäscht. Er färbt Baumwolle, Leinen und Jute unter Zusatz von 5 % Seife und 10 % phosphorsaurem Natron lebhaft gelb. Seine Lichtechtheit ist eine ziemlich gute. — C. ist ein gelbbraunes, in heissem Wasser braungelb lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in seiner wässrigen Lösung eine braune, Natronlauge eine orangegelbe Fällung. Schwefelsäure löst es violettblau, beim Verdünnen entsteht ein brauner Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 200; Lehne Nr. 147; Handb. S. 610; Friedl. II. 448; Lefèvre 269, 412, 466, 467; Amer. Pat. 401 634; Engl. Pat. 14 478/1888; Franz. Pat. 193 212.

Pat. 50 983, (By.): Diamidophenyltolyl zusammengelegt mit 2 Mol. Salicylsäure oder m-Oxytoluylsäure. — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd + 2 Mol. Phenol, Resorcin, Salicylsäure. — 52 596, (B.): p-Diamidodiphenylenketoxim combinirt mit 2 Mol. Salicylsäure (S. 453). — 53 494, (By.): Diamidophenyltolyl + 2 Mol. Phenol oder Resorcin. — 54 154, (By.): Diamidoditoluylenoxyd + 2 Mol. Salicylsäure. — 84 893, (B.): Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man je zwei Molecüle der einfachen (b) R-Azofarbstoffe, die sich von Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung ableiten, durch Oxydation mit einander verkettet. So entsteht Chrysamin aus der Combination: [b. Anilin-azo] b. Salicylsäure . OH (S. 433). — 87 484, (K.): Tetrazomononitrodiphenyl + 2 Mol. Salicylsäure wird durch Behandeln mit sulfurirenden Mitteln in Sulfosäuren übergeführt, welche eine hervorragende Walk- und Licht-

echtheit besitzen (S. 436). — 87 976, (B.): Azofarbstoffe der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen: [b. o-Tolouidin-azo] b. pr. Phenol oder b. Kresol. OH wird durch Oxydation übergeführt in: b. pr. Phenol, bezw. Kresol. OH [azo-o-Tolidin-azo] b. pr. Phenol oder Kresol. OH (S. 475).

Pat. 90 070, Farbwerke Griesheim a/M., Noetzel, Istel & Co.: V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Diphenylin. — 15. Oct. 1895; 8. Dec. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. v. gelben Disazofarbstoffen gemäss dem durch Pat. 31 658 (S. 410) geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man an Stelle der dort genannten Tetrazokörper die Tetrazoverbindung des Diphenylins mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure combinirt.

Diphenylin ist das von Gust. Schultz erfundene o-p-Diamidodiphenyl. Es hat bisher in der Azofarbstoffchemie noch keine praktische Anwendung gefunden und ist in Patenten nur in 80 851 (S. 76) genannt worden. Für die Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen scheint es sich nicht zu eignen, da Schultz angiebt, dass die aus seiner Tetrazoverbindung hergestellten (aa) Disazofarbstoffe „Baumwolle nur schwach färben". Es entsteht als seither werthloses Nebenproduct bei der Fabrikation des Benzidins, da seine Abscheidung aus den dorther stammenden Mutterlaugen schwierig und im Grossen nicht ausführbar ist. Das Diphenylin befindet sich nämlich nach der Umlagerung mittelst Salzsäure des durch alkalische Zinkstaubreductin gebildeten Hydrazobenzols und der Abscheidung des Benzidins mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium in den sauren, stark zinkhaltigen Filtraten. Zur Darstellung der Combination:

b. Salicylsäure. OH [azo-Diphenylin-azo] b. Salicylsäure OH

titrirt man dieselben mit salpetrigsaurem Natron und giesst die so erhaltene Tetrazoflüssigkeit in eine Lösung von soviel Salicylsäure, als dem verbrauchten Nitrit entspricht, der man soviel Alkali zusetzt, dass die freie Säure abgestumpft wird. Der Farbstoff scheidet sich als Zinksalz vollständig ab. Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man die unlösliche Farbstoffsäure, die nach gutem Auswaschen in das leicht lösliche Natronsalz übergeführt wird.

Der Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle in gelber Nüance mit grünem Ueberschein an und besitzt eine ganz vorzügliche Wasch-, Säure- und Schwefelechtheit; selbst gegen eine starke Walke ist er beständig, mitgeflochtenes weisses Garn wird beim Walken nicht im Geringsten mitgefärbt; seine Lichtechtheit genügt selbst weitgehenden Ansprüchen. Dass diese hervorragenden Eigenschaften des Farbstoffes auf die Verwendung des Diphenyls und nicht etwa bloss auf diejenige der Salicylsäure zurückzuführen sind, erkennt man aus einem Vergleiche mit dem Chrysamin G:

b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH des Handels, da dessen Färbungen auf chromgebeizter Wolle durchaus nicht echt sind: beim Walken wird sowohl die Nüance bedeutend nach Roth hin verschoben, als auch eine beträchtliche Menge Farbstoff von der Faser weggenommen.

Der neue Farbstoff übertrifft in seinen Eigenschaften sogar das Alizaringelb in Pastenform und das Diamantgelb und dürfte demnach eine Zukunft in der Wollfärberei besitzen (?).

Ferner vergleiche man die versagten Patentanmeldungen:

O. 827, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M.: V. z. D. scharlachrother Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl auf Resorcin. — Vom 27. Mai 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf Resorcin.

Die Anmeldung ist versagt worden, weil die Combination: b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ bereits durch Patent 29 067 (S. 50) bekannt geworden war. Ausserdem ist die Combination technisch vollkommen werthlos, da die in alkalischer Lösung schön rothen Farbstoffe so säureempfindlich sind, dass sie bereits beim Liegen durch die Kohlensäure der Luft einen schmutzigbraunen Ton annehmen. — Friedl. I. 468; Amer. Pat. 361 404.

E. 1843, Kl. 22, Ewer & Pick in Berlin: Darstellung von Azofarbstoffen aus Bibrom-, Bichlor-, Tetrabrom- und Tetrachlorbenzidin durch Einwirkung ihrer Tetrazoverbindungen auf 2 Molecüle Salicylsäure in alkalischer Lösung. — Friedl. I. 494.

II. Art: b. NH_2 (aa) b. NH_2. Farbst. I. Ord. (I. 91.)

Pat. 32 958, (By.): V. z. H. gelber Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen. — Vom 20. Nov. 1884.

Patentansprüche: 1. Herstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl aus Benzidin, Tetrazoditolyl aus technischem o- und p-Nitrotoluol oder Tetrazodixylyl (?) aus technischem Nitroxylol durch alkalische Reduction und Umlagerung der Hydrazoverbindungen mit Säuren auf die Monosulfosäuren des Anilins, Toluidins und Xylidins (?).

2. Die Herstellung gelber Farbstoffe aus den technischen Sulfosäuren des Diazobenzols, Diazotoluols und Diazoxylols durch deren Einwirkung auf die Salze des Benzidins, des Diamidoditolyls aus o- und p-Nitrotoluol oder des Diamidodixylyls aus technischem Nitroxylol.

Das Pat. ist bis jetzt ohne jegliche Bedeutung geblieben. Es ist charakteristisch für die damaligen gesunden Anschauungen des Patentamtes,

dass eine Erfindung ohne jeglichen „technischen Effect" patentirt werden konnte. Leider haben diese Ansichten weichen müssen zu Liebe der rechtlich und praktisch vollkommen unhaltbaren Anschauung, wonach ein chemisches Patent nur dann ertheilt wird, wenn das modificirte Verfahren einen „technischen Effect", der wahrlich nicht vom „grünen Tisch" aus beurtheilt werden kann, aufzuweisen hat.

Pat. 33088, (By.): Combination der Tetrazoverbindungen des Benzidinsulfons und seiner Mono- und Disulfosäuren mit Anilin, Toluidin, Xylidin und deren Sulfosäuren. Die entstehenden Producte gehören zum grossen Theil nicht zu den eigentlichen Azofarbstoffen, sondern zur Klasse der Diazoamidoverbindungen (S. 440). — 38664, (By.): Benzidinmonosulfosäure tetrazotirt und gekuppelt mit 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin oder den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsprodukten dieser Körper (S. 443).

Pat. 40905, (O.): V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Metadiamine und deren Sulfosäuren. — Vom 28. Mai 1886.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und m-Xylylendiamin, und Ueberführung der so gewonnenen Farbstoffe in Sulfosäuren durch Sulfurirung.

2. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- bezw. Tetrazoditolyldisulfosäuren auf die unter 1 aufgeführten Metadiamine.

3. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen auf die Sulfosäuren der unter 1 aufgeführten Metadiamine.

Die nach Anspruch 1 und 2 hergestellten Farbstoffe ergeben bei weitem nicht dieselben guten Resultate, wie wenn man nach 3 verfährt, d. h. zunächst die Sulfosäuren der m-Diamine gewinnt und darauf die Tetrazoverbindung einwirken lässt. Beim Sulfuriren von m-Toluylendiamin soll nach Friedl. I. 468 eine Disulfosäure entstehen, welche vermuthlich die Constitution: $NH_2 : NH_2 : SO_3H : CH_3 = 1:3:4:6$ besitzt. Die Azogruppe müsste dann in die 2. Stellung eingreifen, woraus sich die Säurebeständigkeit der Combination erklären lässt. Die Kuppelung wird in schwach sodaalkalischer Lösung vorgenommen. Man lässt zur Vollendung der Reaction längere Zeit rühren und salzt dann den (aa) Disazofarbstoff aus.

Xanthosine R, Toluylenorange R': (O.), wurde 1886 von Friedländer & Priebs erfunden. Es ist das Natronsalz der b. pr. m-Toluylen-

diaminsulfosäure. $(NH_2)_2$ [azo - Tolidin - azo] b. pr. m - Toluylendiaminsulfosäure. $(NH_2)_2$ und stellt ein braunrothes Pulver dar, welches in Wasser orangefarben löslich ist. Salzsäure fällt bräunlichrothe Flocken, Essigsäure giebt eine röthliche, opalisirende Flüssigkeit, Natronlauge verändert die Lösung nicht. Conc. Schwefelsäure löst es braun, beim Verdünnen entsteht ein röthlicher Niederschlag. Es findet Anwendung zum Färben ungebeizter Baumwolle, Leinen, Halbseide und Wolle und ist namentlich sehr geeignet zur Herstellung von Klotzfarben vom zartesten Crême bis zum sattesten Chamois: F. V. Kallab, Mittheil. des Technol. Gewerb.-Museums in Wien, Dec. 1888. Es ist verhältnissmässig wenig lichtecht. — Sch.-Jul. III. 201; Lehne Nr. 160; Handb. S. 606; Schultz, Chemie II. 2, 116; Englisches Pat. 4492/87.

Pat. 41 819, Dr. L. Paul in Fürstenberg a/O.: Combination der Tetrazoverbindung der m-Diamidodiphensäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther mit 2 Mol. Diphenylamin und Löslichmachen der unlöslichen Farbstoffe durch Sulfuriren (S. 423). — 43 100, (A.): Darst. von Farbstoffen aus der Tetrazodiphenyl-o-dislfs. und 2 Mol. Diphenylamin. — 44 089, Beyer & Kegel in Leipzig - Lindenau: Tetrazodiphenyl-m-dicarbonsäure gekuppelt mit 2 Mol. Dimethylanilin (S. 425). — 46 134, (C.): Tetrazooxydiphenyl u. Tetrazooxyphenyltolyl + 2 Mol. Anilin, Toluidin, Anilinmono- u. Toluidinmonoslfs. (S. 426). — 49 363, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, Leipzig-Lindenau: Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl combinirt mit zwei Molecülen m- und p-Sulfanilsäure, o-, m- und p-Amidobenzoësäure oder der technischen Xylidinmonosulfosäure. — 50 983, (By.): Diamidophenyltolyl + 2 Mol. m-Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, m-Xylidin-o-sulfosäure. — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd tetrazotirt und zusammengelegt mit Anilin oder m-Sulfanilsäure. — 57 095, (D.): Tetrazodiphenyl- oder -tolyl mit 2 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure. Die Combination geht langsam. Erst nach achttägigem Stehen ist der entstehende Niederschlag glatt mit goldgelber Farbe in sodaalkalischem Wasser löslich und färbt nun Baumwolle im Kochsalzbade kräftig gelb.

Pat: 80 973, (B.): V. z. D. substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Nitro-m-phenylendiamin. — 8. Oct. 1893; 17. April 1895.

Patent-Ansprüche: 1. V. z. D. v. gelben bis gelbrothen, substantiven Farbstoffen aus Nitro-m-phenylendiamin durch Paarung derselben mit zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden, sulfurirten p-Diaminen und sulfurirten Thiotoluidinderivaten.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung der

Griess'schen Benzindindisulfosäure auf 2 Mol. m-Nitrophenylendiamin einwirken lässt.

Das von Barbaglia (Ber. 7. 1257) beschriebene Nitro-m-phenylendiamin hat in der Azofarbentechnik bis dahin noch keine Verwerthung gefunden. Es bildet mit den Sulfosäuren gewisser Paradiamine, wie Benzidindisulfosäure, Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Diamidonaphthtalin-β-disulfosäure, ferner mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin Combinationen, welche Baumwolle in leuchtenden Orangetönen von vortrefflicher Licht- und Waschechtheit anfärben und im Gegensatz zu den entsprechenden nicht nitrirten Farbstoffen die unerwartete Eigenschaft der völligen Säureechtheit zeigen.

Ein derartiger Farbstoff kommt als Pyraminorange: (B.) in den Handel. Man stellt ihn folgendermaassen dar: 34,4 kg Benzidindisulfosäure (P. Griess) werden in der nöthigen Menge Alkali und 250 l Wasser heiss gelöst, nach dem Erkalten wird mit einer Lösung von 14 kg Nitrit in 200 l Wasser versetzt, und das Gemisch einlaufen gelassen in 160 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,15), verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser. Nach fünfstündigem Rühren giebt man eine 50—60° C. heisse Lösung von 32 kg Nitro-m-phenylendiamin in 200 l. Wasser und 58 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,15) hinzu und dann 115 kg krystallisirtes Natriumacetat in 350 l Wasser. Man lässt weiter 3 Stunden rühren, versetzt nun langsam mit 170 kg calc. Soda in 1000 l Wasser und filtrirt nach 24 stündigem Rühren den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Salzsäure und Natronlauge scheiden aus seiner wässrigen Lösung rothe Flocken ab; in conc. Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe. Er wurde 1893 von Bernthsen & Julius erfunden. — Sch.-Jul. III. 253: Amer. Pat. 545 396; Engl. Pat. 8564/94; Franz. Pat. 238 340.

Pat. 87 976, (B.): Azofarbstoffe der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen. So entsteht z. B. aus [b. Anilin-azo] b. Anilin. NH_2. ab der Disazofarbstoff b. Anilin. NH_2 [azo-Benzidin-azo] b. Anilin. NH_2 (S. 475). — Pat.-Anm. O. 905; Friedl. I. 469.

III. Art: b. NH_2. OH (aa) b. NH_2. OH Farbst. I. Ord. (I. 91).

Pat. 65 055, (By.): Im Pat. ist beiläufig erwähnt worden die Combination: b. pr. (?) m-Amidophenol. NH_2. OH [azo-Benzidin-, Tolidin-, Dianisidinazo] b. pr. (?) m-Amidophenol. NH_2. OH. — 71 228, (O.): Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl combinirt mit 2 Mol. Amidophenolsulfosäure III. Der Farbstoff dient zum Färben von Wolle und Baumwolle. — 83 244, (J.): Bei der Combination von Tetrazoverbindungen mit einer wässrigen Auf-

lösung von 2 Mol. salzs. Amidokresoläthers, bei Gegenwart von Natriumacetat, entsteht eine Disazoverbindung, welche sich als ein Magma braungefärbter Krystallnädelchen ausscheidet. Weitere Angaben über diesen Körper fehlen.

II. Gattung: n (aa) n. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 91).

Die Zahl der färberisch verwertheten Combinationen dieser Gattung ist eine recht grosse. Man kann sagen, dass sie fast vollkommen im Einklang steht mit der Anzahl der in der Technik der Azofarben überhaupt dargestellten „Componenten", unter Berücksichtigung der für diese Zwecke brauchbaren p-Diamine. Während die Repräsentanten der ersten Gattung meist gelb bis braun färben, ziehen diejenigen der zweiten vorwiegend in in allen Nüancen des Roth, Blau und Violett auf ungebeizte Baumwolle.

I. Art: n. OH (aa) n. OH. Farbst. I. Ord. (I. 91).

Pat. 26 012, Direction des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim; vergl. (b) n. OH Farbst., S. 137. Dort ist genannt worden die Combination: n. 1. 4. Naphtolsulfosäure. OH [azo-Benzidin und seine Sulfosäuren-azo] n. 1. 4. Naphtolsulfosäure. OH. Sie ist aus dem Grunde von Interesse, weil sie den allerersten Benzidinfarbstoff repräsentirt, der zum Zwecke technischer Verwerthung patentirt worden ist. — 27 954, (By.): Es sind dargestellt worden die Combinationen aus den Tetrazoverbindungen der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins, der Tri- und Tetrasulfosäure und der Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons mit 2 Mol. 2. Naphtol 2. 8. und 2. 6. Naphtolsulfosäure, und der 2. Naphtoldisulfosäuren. Vergl. II. Gatt. n. NH_2 (aa) n. NH_2. Farbst. (S. 437). — 29 067, (M.): Wasserlösliche Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten (S. 50): Benzidin + 2 Mol. 2. Naphtol oder Methyl- und Aethyl. 2. Naphtol (!!). — 29 957: Direction des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim: Brombenzidindisulfosäure und Tolindisulfosäure tetrazotirt und combinirt mit 2 Mol. 2. Naphtol und dessen Sulfosäuren.

Pat. 30 077, (By.): Verfahren zur Trennung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Anwendung des Tetrazodiphenyls, dessen Homologen und Sulfosäuren. Vierter Zusatz z. Pat. 18 027 (S. 326). Vom 1. März 1884.

Patentansprüche: Verfahren zur Isolirung der α-Monosulfosäure des β-Naphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren auf das wässrig gelöste, hinreichend alkalisch gemachte Gemenge der Salze

a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigenden fremden Körper, einschliesslich der Schäffer'schen Monosulfosäure bindet und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt;

b) oder derart, dass man zunächst nur soviel von der Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper zu fällen und zu trennen, demnächst aber soviel, um die Schäffer'sche Säure in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Erst in dritter Linie bindet sich die 2.8. Naphtolsulfosäure. Die Verwendung des Tetrazodiphenyls soll vor derjenigen des Diazobenzols den Vortheil haben, dass das entstehende Gemenge von (aa) Disazofarbstoffen ein werthvolles Bordeauxroth ergiebt, das sich in Wasser leicht löst, während die reine Combination:

n.2.6.N'olslfs..OH [azo-Benzidin-azo] n.2.6.N'olslfs..OH

in Wasser merkwürdigerweise fast unlöslich, und daher als Farbstoff überhaupt nicht brauchbar ist. Der wasserlösliche Theil kommt als Bordeaux extra: (By.); Bordeaux COV: (A.) oder Congoviolett: (A.) in den Handel als braunes in Wasser bordeauxroth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten Niederschlag, während sie durch Natronlauge nur etwas gelber wird. Es wird zum Färben von Wolle im sauren Bade, von Baumwolle im Kochsalzbade benutzt. — Sch.-Jul. III. 186; Lehne Nr. 130; Handb. 628; Ber. 17, 462; Schultz II. 2, 238; Lefèvre 275.

Pat. 30080, (By.): V. z. D. der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen monosulfurirten, schwerlöslichen Azofarbstoffen mit Bisulfiten und zwar der Combinationen aus Tetrazodiphenyl und seinen Homologen mit den beiden (?) Naphtolmonosulfosäuren. — 33088, (By.): Benzidinsulfon und seine Sulfosäuren combinirt mit 1. und 2. Naphtol und deren Sulfosäuren (S. 440).

Pat. 35341, Kl. 22: Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — V. z. D. violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl oder dessen Salzen auf die Naphtole und deren Sulfosäuren. Vom 1. Aug. 1885.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung violetter und blauer Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoditolyl (erhalten aus o- oder p-(?)Nitrotoluol oder einem Gemisch beider: dem technischen Nitrotoluol) oder einem seiner Salze auf Naphtole und deren Mono- oder Disulfosäuren.

Es sind gewonnen worden die (aa) Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 2 Mol. der folgenden Componenten:

1.4. Naphtolsulfosäure: ein säureechtes Blau;
2.8. Naphtolsulfosäure Bayer: ein blaues Bordeaux;
2.6. Naphtolsulfosäure Schäffer: ein blaues Violett;
2. Naphtol. 3.6. disulfosäure R: ein röthliches Blau;
2. Naphtol. 6.8. disulfosäure G: ein stumpfes Blau;
2. Naphtol-γ-disulfosäure: ein schönes, klares Blau;
2. Naphtol: ein wasserunlöslicher, blauer, bez. violetter Farbstoff, der durch Behandeln mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht werden kann.

Die Combination kann man in alkalischer oder auch in schwach essigsaurer Lösung bewerkstelligen.

Im Handel befindet sich das unter dies Pat. fallende

Azoblau: (A.), (By.), (L.), (Lev.): n. 1.4. N'olslfs.. OH [azo-Tolidin-azo] n. 1.4. N'olslfs.. OH, erfunden 1885 von Duisberg. Es ist ein blauschwarzes Pulver, welches in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt einen violetten Niederschlag; durch Essigsäure verändert es sich nicht, wird dagegen fuchsinroth durch Zusatz von Natronlauge. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe; beim Verdünnen scheiden sich violette Flocken ab. Azoblau färbt Baumwolle und Leinen substantiv. Die Färbungen lassen sich mit essigsaurem Zinn sehr gut ätzen. Es wird auch in der Woll-, Seiden- und Halbseidenfärberei benutzt, wenngleich mit Vorsicht, da es wenig lichtbeständig ist. — Sch.-Jul. III. 216; Lehne Nr. 150; Handb. 619; Friedl. I. 470; Lefèvre 337.

Pat. 38 664, (By.): Darstellung einer Benzidinmonosulfosäure und von (aa) Disazofarbstoffen aus derselben durch Combination ihrer Tetrazoverbindung mit 2 Mol. 1. und 2. Naphtol, 1. und 2. Oxynaphtoësäuren und den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten (!) Substitutionsproducten dieser Körper (S. 443).

Pat. 38 802, (By.): V. z. D. neuer, gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen. Vom 15. Nov. 1885.

Patentansprüche: 1. V. z. D. der in der Beschreibung gekennzeichneten, in Wasser unlöslichen Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther, auf 1. oder 2. Naphtol, 1. oder 2. Naphtylamin, 1. oder 2. Oxynaphtoësäuren.

2. Ueberführung der unter 1. erwähnten, wasserunlöslichen Farbstoffe in wasserlösliche durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure.

3. V. z. D. von in Wasser löslichen gelben, rothen und blauen Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Diamidophenol-

äther, wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- oder Amyläther auf Phenole, Resorcin, Phenolcarbonsäuren, Resorcylsäuren, die Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtols mit Ausschluss der β-Naphtoldisulfosäure R, die Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins, die sulfirten α- und β-Oxynaphtoësäuren und die Substitutionsproducte dieser Körper.

In diesem Patent gelangten zum ersten Male Diamidodiphenoläther zur Verwendung, die berufen sind, in der chemischen Technologie der Azofarbstoffe eine hervorragende Rolle zu spielen, da sich die Abkömmlinge dieser Basen ganz allgemein durch Schönheit der Nüance auszeichnen. Die genannten Paradiamine entstehen, wenn man die Methyl-, Aethyl, Propyl-, Butyl- und Amyläther des o-Nitrophenols der alkalischen Reduction unterwirft und die dadurch gebildeten Hydrazoverbindungen mit Mineralsäuren in Benzidinderivate umlagert. Je kohlenstoffreicher jedoch der zur Anwendung gebrachte Nitrophenoläther ist, um so schwieriger vollzieht sich die Verwandlung der Hydrazoverbindung zu einem Diamin; es ist deshalb der o-Nitrophenolmethyläther (o-Nitranisol) am geeignetsten, welcher fast quantitativ das Dianisidin im engeren Sinne, den Diamidodiphenoldimethyläther, liefert.

Die wichtigste Verbindung, hergestellt nach dem Verfahren obigen Patentes, ist das

Baumwollblau G, Bengalblau G, Benzoazurin G: (A.), (By.), (L.), (Lev.); Bleu pour coton G: n.1.4.N'olslfs..OH [azo-Dianisidin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH, ein substantiver, 1885 von Duisberg erfundener Farbstoff, der zum Färben von Baumwolle, Leinen, Wolle, Halbwolle und Halbseide verwandt wird. Letztere wird kochend heiss unter Zusatz von 3 % Krystallsoda und 5 % Kernseife oder auch unter Zusatz von 3 bis 5 % phosphorsaurem Natron und 10 % Glaubersalz gefärbt. Die Färbungen lassen sich mit essigsaurem Zinn gut ätzen. Durch Kochen der gespülten Färbungen mit 4 bis 8 % Kupfervitriol, während 15 Minuten, werden sie sehr licht- und waschecht, wobei allerdings der Ton grünlicher und stumpfer wird. Das Kupferbad kann öfters benutzt werden (Pat. 50 463). Nicht gekupferte Färbungen werden nach 14tägiger Beleuchtung im September viel röther, gegen gelindes Chloren aber sind sie beständig.

Benzoazurin G wird dargestellt, indem man eine wässrige saure Lösung des Dianisidins mittelst Natriumnitrit genau in seine Tetrazoverbindung überführt und eine Menge, welche 10 kg des letzteren entspricht, in eine gut gekühlte Lösung von 36 kg 1.4.naphtolsulfosaurem Natron einlaufen lässt. Die Flüssigkeit muss stets sodaalkalisch sein; das

Gesammtvolumen soll etwa 1500 l betragen. Da man die 1.4.N'olslfs. niemals in absolut reiner Form verwendet, so wird der Gehalt einer Lösung zunächst durch Titration mit Diazo-m-xylol ermittelt und nun durch Berechnung die zur Combination nöthige Menge derselben gefunden. Nach mehrstündigem Rühren (man thut immer besser, nicht zu schnell aufzuarbeiten) scheidet sich ein grosser Theil des Farbstoffes als tiefblauer Niederschlag ab, dessen Fällung durch Kochsalz vollendet wird. Man filtrirt, trocknet und erhält so ein blauschwarzes, in concentrirter Form bronceglänzendes Pulver, welches in Wasser blauviolett löslich ist. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen violetten Niederschlag, Essigsäure bewirkt keine Veränderung, während Natronlauge eine fuchsinrothe Färbung hervorruft. Schwefelsäure löst B. blau, beim Verdünnen entsteht ein violetter Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 235; Lehne Nr. 172; Handbuch 619; Schultz, Chem. II. 2, 335; Friedl. I. 491; Hummel-Kn. 313; Lefèvre 309, 414, 474, 475.

Benzoazurin 3 G: (A.), (By.), (L.) wurde ebenfalls von Duisberg 1885 erfunden. Es steht in allen Färbeeigenschaften der Marke G sehr nahe, und ist wie dieses ein Dianisidinabkömmling:

n.1.5.N'olslfs..OH [azo-Dianisidin-azo] n.1.5.N'olslfs..OH.

Die Azogruppe steht in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe, nicht in der ebenfalls freien para-Stellung. Seine Darstellung schliesst sich eng an diejenige des Benzazurins G (S. 423) an. Das technische Product ist ein grauschwarzes, in Wasser blauviolett, in Alkohol violett lösliches Pulver. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauvioletten Niederschlag, Natronlauge verändert die Farbe in rothviolett. Schwefelsäure löst B. blau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. — Sch.-Jul. III. 236; Lehne Nr. 175; Handb. 619.

Pat. 40 893, (By.): Naphtalintetrasulfosaure Salze werden durch Schmelzen mit Aetzalkalien in dioxynaphtalindisulfosaure Salze übergeführt, und 2 Mol. derselben mit der Tetrazoverbindung irgend welcher p-Diamine combinirt (S. 61).

Pat. 41 819, Dr. Ludw. Paul in Fürstenberg a/O.: V. z. D. von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyldicarbonsäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther. Vom 5. Oct. 1886. (Uebertragen auf Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel.)

Patentansprüche: 1. Combination der Tetrazoverbindungen der Metadiamidodiphensäure, sowie deren Methyl- und Aethyläther mit

1. und 2. Naphtylamin, 1. und 2. Naphtylaminslfsrn., 1. und 2. Naphtol, 1. und 2. Naphtolslfsrn., 2. Naphtoldislfsrn. R und G und Diphenylamin;

2. Löslichmachen der unlöslichen Farbstoffe durch Sulfiren.

Die m-Diamidodiphensäure wird nach der von Schultz beschriebenen Methode aus Phenanthren gewonnen (Ann. 196, 1 ff.):

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_3 . (NO_2) . CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_3 . (NO_2) . CO \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} C_6H_3 . (NO_2) . C^{O}_{OH} \\ | \\ C_6H_3 . (NO_2) . C^{O}_{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_3 . (NH_2) . C^{O}_{OH} \\ | \\ C_6H_3 . (NH_2) . C^{O}_{OH} . \end{array}$$

Sie ist identisch mit der von Griess (Ber. 7, 1509 ff.) beschriebenen Methode der Ueberführung von m-Nitrobenzoësäure in m-Diamidodiphensäure im Sinne der Benzidinbildung. Suspendirt man sie in Methylalkohol und leitet Salzsäuregas ein, so entsteht neben anderen Producten der m-Diamidodiphensäureäther. Zur Tetrazotirung der Säure verfährt man folgendermaassen:

10 kg m-Diamidodiphensäure werden mit 100 l Wasser fein verrieben und durch Zusatz von 16,5 kg Salzsäure (event. unter Erwärmen) gelöst. Man kühlt ab und lässt bei einer 5° C. nicht überschreitenden Temperatur 5,2 kg Nitrit in 20 %iger Lösung langsam einlaufen. Die anfangs dunkelgefärbte Flüssigkeit wird so lange gerührt bis sie hellgelb geworden ist. Es ist darauf zu achten, dass Ausdiazotirung erfolge; dann combinirt man nach bekannten Mustern.

Die erhaltenen Verbindungen färben ungebeizte Baumwolle nur in ganz geringem Maasse an, und da sie auch mit bekannten Wollfarbstoffen weder an Schönheit noch Billigkeit concurriren können, so haben sie eine technische Verwerthung noch nicht gefunden. Es muss bemerkt werden, dass fast ganz allgemein die metasubstituirten Benzidine zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ungeeignet sind. Eine Ausnahme macht das o- m-Dimethylbenzidin, dessen Abkömmlinge sich von den eigentlichen Benzidinfarbstoffen in Bezug auf Affinität zur vegetabilischen Faser nicht unterscheiden.

Pat. 41 934, Ever & Pick in Berlin: Darstellung der 1 . 5 . Naphtolmonosulfosäure, des 1 . 5 . Dioxynaphtalins und dessen Mono- und Disulfosäuren. Die genannten Componenten dienen zur Gewinnung von (aa) Disazofarbstoffen. — 43 100, (A.): Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure plus 2 Mol. 2 . Naphtol oder 1 . Naphtolsulfosäure. —

Pat. 43 433, (By.): Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläther wird tetrazotirt, die Lösung mit einer der in den Druckereien üblichen Verdickungen angerührt, aufgedruckt und kalt verhängt. Dann lässt man das so be-

handelte Gewebe durch eine alkalische Lösung von 1 . oder 2 . Naphtol oder Dioxynaphtalin oder deren Salze passiren (S. 145).

Dianisidinblau: (By.), (M.) ist das 1893 von Stork erfundene Kupfersalz der Verbindungen: n . 2 . N'ol . OH [azo - Dianisidin - azo] n . 2 . N'ol . OH bez.

n . 2 . Oxynaphtoësäure . OH [azo-Dianisidin-azo] n . 2 . Oxynaphtoësäure (Sp. 216) . OH.

Es kommt nicht als solches in den Handel, sondern wird in den Färbereien und Druckereien selbst auf der Faser erzeugt. Man druckt verdickte Naphtolnatrium(β - Oxynaphtoësäurenatrium)lösungen, unter Zusatz von weinsaurem Kupferoxydnatrium auf und zieht nachträglich durch das die Diazoverbindungen enthaltende Färbebad (Entwicklungsbad), oder man präparirt den Baumwollstoff mit Naphtolnatrium und druckt die verdickte, mit einem Kupfersalz versetzte Tetrazolösung des Dianisidins auf. — Mit 2 . Naphtol erhält man ein lebhaftes Blau von grosser Seifen- und unübertroffener Lichtechtheit, das im Cattundruck und in der Glattfärberei vortheilhafte Anwendung findet, indessen nicht schweissecht ist:

Engl. Pat. 21 087/93, (M.); Franz. Pat. 233 876, (M.); Färberzeitung 1893/94, 271, 371, 381, 384; Sch.-Jul. III. 234; Theerfarbst. d. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, S. 45.

Der Entwickler: Naphtol D: (M.) soll unter denselben Bedingungen ein dunkleres und röthliches Blau geben als das β-Naphtol, indessen wesentlich schweissechter sein. Musterdruck fällt aber weniger scharf aus und steht an Schönheit jenem weit nach.

Pat. 43 524, (B.): Violette und blaue Farbstoffe werden erhalten, wenn man die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit 2 Mol. 1 . 4 oder 2 . 6 . Naphtolsulfosäure combinirt. Vergl. die folgende Art, S. 451.

Pat. 44 089, Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel in Leipzig-Lindenau. Neuerung in dem V. z. D. von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Metaamidodiphensäure. — Zusatz z. Pat. 41 819 (S. 423). Vom 5. Oct. 1886; ausgelegt 26. Febr. 1887; ertheilt 26. Juni 1888; erloschen Febr. 1890.

Patentansprüche: 1. Verwandlung des Naphthionsäurefarbstoffes in den der α-Naphtol-α-monosulfosäure durch Diazotiren und späteres Kochen mit Wasser.

2. Vereinigung der Tetrazodiphenyl-m-dicarbonsäure mit 2 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Salicylsäure; vergl. I. Gatt., I. und II. Art; S. 412. —

Es ist höchst unwahrscheinlich, dass der ortho- (aa) Disazofarbstoff

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-m-Diamidodiphensäure-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

sich thatsächlich in saurer Lösung leicht in eine Tetrazoverbindung verwandeln lässt, die beim Kochen unter Stickstoffentwicklung den Oxydisazokörper

n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo - m - Diamidodiphensäure - azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH

liefert. Eine technische Bedeutung ist dem Ganzen nicht beizumessen.

Pat. 44 650, (By.): Herstellung eines blauen, substantiven Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther und 2 Mol. 1 . 5 . Naphtolslfs. —

Pat. 46 134, (C.): V. z. D. von Farbstoffen aus ätherificirten Oxydiphenylbasen und deren Sulfosäuren. — Vom 12. Oct. 1887 ab; ausgelegt 20. Aug. 1888; ertheilt 12. Dec. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. von Farbstoffen durch Einwirkung der Aether des Tetrazooxydiphenyls und des Tetrazooxyphenyltolyls auf:

a) Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol, Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure, Toluidinmonosulfosäure;

b) α- und β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren;

c) ein Aequivalent der unter a) und ein Aequivalent der unter b) genannten Körper;

d) α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren;

e) ein Aequivalent der unter d) genannten Körper und ein Aequivalent der unter a) und b) genannten Körper.

Das Diamidomonoäthoxydiphenyl liegt einer ganzen Anzahl technisch äusserst wichtiger Farbstoffe zu Grunde. Es wird nach dem Verfahren des Casella'schen Pat. 44 209 folgendermaassen gewonnen. 30 kg [b . Anilin-azo] b . p-phenolsulfosaures Natron . OH werden in 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Aetherificirung beendet. Der Farbstoffäther: [b . Anilin - azo] b . p-Phenolsulfosäureäther - o - C_2H_5 unterscheidet sich von der ursprünglichen Combination durch bedeutend geringere Löslichkeit in alkalischer Flüssigkeit und kann deshalb leicht rein erhalten werden. Behandelt man die Lösung des ätherificirten Farbstoffes mit Reductionsmittteln, wie Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w., so entsteht durch Umlagerung die Monosulfosäure der Aethoxydiphenylbase: 32,8 kg [b . Anilin-azo] b . p-phenetolslfs. Natron-o-C_2H_5 werden in wässriger Lösung mit 15 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Dann entfernt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff oder Zink und fällt die gebildete Di-

amidomonoäthoxydiphenylmonosulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda und besser noch durch essigsaures Natron aus. Man erhält sie in farblosen Nadeln, die in Wasser schwer, in Mineralsäuren und Alkalien leicht löslich sind: $[C_6H_5 . n = n] C_6H_3 . SO_3Na . O . C_2H_5 + H_2 = NH_2 . C_6H_4 . C_6H_2 . SO_3Na . O . C_2H_5 . NH_2$. Zwecks Abspaltung der Sulfogruppe werden 30,8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure mit 100 kg Wasser 6 Stunden lang im Autoclaven auf 170° C. erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Autoclaveninhalt in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Aethoxybenzidins (Diamidoäthoxydiphenyls) verwandelt. Aus ihrer Lösung scheidet Soda die in Wasser unlösliche Base ab.

Bleu Diamine 3 R: (M. Ly.) Diaminblau 3 R: (C.); ist das Natriumsalz der von Weinberg 1887 dargestellten Combination: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Aethoxybenzidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH. — 22,8 kg Aethoxybenzidin werden unter Zusatz von 60 kg Salzsäure in 500 l Wasser gelöst und mittelst 14 kg salpetrigsaurem Natron versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt sie in eine stets sodaalkalisch gehaltene, titrirte Lösung von 50,5 kg 1 . 4 . N'olsulfosäure einlaufen. Die Bildung der schön blauen Combination erfolgt ziemlich schnell; seine Abscheidung wird vervollständigt durch Kochsalzzusatz. Man verwendet D. namentlich zum Färben von Baumwolle und Leinen, auch eignet es sich gut zum Klotzen über Baumwollbuntdruck. Seine Färbungen sind mit essigsaurem Zinn leicht zu ätzen. D. ist ein schwarzgrünes, in heissem Wasser leicht mit rothblauer Farbe lösliches Pulver. Seine wässrige Lösung wird durch Salzsäure nicht, durch Natronlauge nach rothviolett hin verändert. In Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich, beim Verdünnen entsteht ein in Wasser löslicher, violetter Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 226; Lehne Nr. 269; Handb. 621; Nietzki II. 74; Hummel-Kn. 313; Lefèvre 273, 413, 472, 473; Engl. Pat. 14 464/1887; Franz. Pat. 186 566, 186 567.

Pat. 47 068, (A.): Aus Tetrazodiphenyl- und -tolyl entstehen durch Combination mit 2 Mol. 1 . Naphtol . 3 . 8 . disulfosäure ε substantive, blauviolett färbende Verbindungen. — 47 136, (A.): Dianisidin plus 1 . Naphtol . 3 . 8 . disulfosäure. — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 2 Mol. 1 . und 2 . Naphtol, 1 . 4, 2 . 6 . Naphtolslfs., 1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs., 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs., 1 . N'olcarbonsäure, 1 . N'olsulfocarbonsäure, 1 . 8 und 2 . 7 . Dioxynaphtalin, 1 . 8 . und 1 . 6 . Dioxynaphtalinslfs. — 51 715, (D.): Dianisidin plus 2 Mol. Sulfo-α-oxynaphtoësäure, erhalten durch Sulfurirung der Schmitt'schen α-Oxynaphtoësäure mit der 5fachen Menge Schwefelsäure bei 60—70° C. — 52 140, (B.): Benzidin, Tolidin, Diamidostilben

plus 2 Mol. 1.8. Dioxynaphtalin. — 53 494, (By.): Tetrazophenyltolyl gekuppelt mit 1. und 2. Naphtol, 1.5. und 2.7. Naphtolslfs., 1. Naphtol. 3.8. dislfs., 2. Naphtol. 5.7. dislfs. F, und 1.5. Dioxynaphtalin. — 53 499, (B.): o-Dianisidin plus 2 Mol. 1.8. Dioxynaphtalin. — 53 567, (By.): Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther zusammengelegt mit 2.3. und 2.8. Dioxynaphtalin. 6. slfs. — 54 154, (By.): Diamidoditoluylenoxyd tetrazotirt und combinirt mit 2 Mol. 1.4. oder 2.6. Naphtolmonoslfs., 1. Naphtol. 3.8. dislfs., 2. Naphtol. 3.6. dislfs., 1.8. Dioxynaphtalin. 4. sulfosäure oder 2.8. Dioxynaphtalin. 6. slfs. — 56 500, (By.): Tetrazomonooxydiphenyl bez. Tetrazomonooxyphenyltolyl plus 2 Mol. 2.3. und 2.8. Dioxynaphtalin. 6. slfs. oder 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs.

Pat. 57 166, (By.): V. z. D. blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche aus den Naphtoldisulfosäuren der Pat. 40 571 (S. 142) und 44 079 durch Verschmelzen mit Alkalien entstehen. Eingetragen 20. August 1889; ausgelegt 24. November 1890; ertheilt 29. April 1891:

Brillantazurin 5 G: (A.), (By.), (L.) ist das Natronsalz der Combination: n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 4. slfs.. $(OH)_2$ [azo - Dianisidin - azo] n. pr. 1.8. Dioxyn'alin. 4. slfs.. $(OH)_2$. Es wurde 1889 von Ulrich & Duisberg erfunden. Zu beobachten ist, dass die Combination nicht in alkalischer, sondern in essigsaurer Lösung hergestellt wird, wodurch man eine weit reinere Farbe erhält, als wenn man sodaalkalisch kuppelt. Der Farbstoff scheidet sich in dunkelblauen Kryställchen ab. Die Handelswaare stellt ein mit Salz gemischtes grauschwarzes Pulver dar, löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe. In dieser Lösung erzeugt Salzsäurezusatz eine blaue Fällung, Natronlauge verändert die Farbe der Flüssigkeit nach Roth. In Schwefelsäure löst es sich grünblau, Verdünnen mit Wasser ruft einen dunkelvioletten Niederschlag hervor. Es färbt ungebeizte Baumwolle, am besten ohne Zusatz von Pottasche, aber mit 5 % phosphorsaurem Natron und 10 % Glaubersalz prachtvoll grünblau. Ausserdem wird es benutzt zum Färben von Leinen, Halbwolle und Halbseide. Durch nachträgliches Kochen mit Kupfervitriollösung werden die Woll- und Baumwollfärbungen sehr licht- und waschecht. Sie lassen sich gut mit essigsaurem Zinn ätzen. Die Lichtechtheit der nicht gekupferten Färbungen lassen zu wünschen übrig. — Sch.-Jul. III. 238; Lehne Nr. 177; Handb. 603; Friedl. III. 660; Lefèvre 309; Engl. Pat. 14 424/85.

Pat. 57 394, (B.), Zusatz z. Pat. 52 596 (S. 453): Diamidodiphenylenketoxim combinirt mit 2 Mol. 1. Naphtol. 3.8. dislfs. — 57 484, (B.): Benzidin plus 2 Mol. Naphtolsulfamidslfs. färbt Wolle im sauren Bade blauviolett,

Baumwolle im Seifenbade violett. — 57 907, (B.): Benzidin plus Naphtolsulfamidslfs. färbt Wolle im sauren Bade violett. — 58 076, Dr. Herm. Koch in Marburg: Dianisidin plus 2 Mol. 1 . Naphtol . 3 . 6 . 8 . trislfs. (S. 184). — 58 681, (By.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl zusammengelegt mit 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs. oder 2 . 8 . Dioxynaphtalin . 6 . slfs. ergiebt subst. Farbstoffe, die sich durch die Klarheit und den blauen Ton der mit ihrer Hülfe erzielten Färbungen auszeichnen. — 59 161, (M.): Nach Angabe des Patentes soll sich 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit einem Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . dislfs. combiniren. Wennschon die theoretische Möglichlichkeit einer solchen Reaction unbedingt zugegeben werden muss, so würde dennoch eine wissenschaftliche Bestätigung der Angaben sehr erwünscht sein. Vergl. (b) n . OH . pr (b) . Fbst. (S. 261). — 60 777, (B.): Benzidin plus 2 Mol. δ-Naphtolsulfamidslfs. färbt Wolle aus saurem Bade 1 $^0/_0$ig blauschwarz.

Pat. 61 053, (B.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenoxylessigsäure. Vom 12. Oct. 1890 ab; ausgelegt 15. Dec. 1890; ertheilt 6. Jan. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Diamidodiphenoxylessigsäure mit je 2 Mol. einer der folgenden Verbindungen:

1) 1 . 8 . Benzoylamidonaphtolsulfosäure,

2) 1 . 8 . Dioxynaphtalin,

3) 2 . 6 . Dioxynaphtalin,

4) β-Naphtylamin-β-slfs. (Brönner) combinirt.

Die Diamidophenoxylessigsäure $NH_2 . (COOH . CH_2 . O) C_6H_3 . C_6H_3 . (O . CH_2 . COOH) . NH_2$ wird nach dem Verfahren des Pat. 55 506 aus der o-Nitro-phenoxylessigsäure (1) $NO_2 . C_6H_4$, (2) $O . CH_2 . COOH$ durch alkalische Reduction, Umlagerung des entstandenen Hydrazokörpers und Sprengung der Anhydridbindung der Anhydrodiamidophenoxylessigsäure durch Kochen mit Aetzalkalien als Natronsalz erhalten. Da es äusserst leicht wieder in das innere Anhydrid übergeht, so gelingt seine glatte Diazotirung nur, wenn man unter sehr guter Kühlung arbeitet.

Einzelne ihrer Combinationen zeichnen sich durch Schönheit und Klarheit ihrer Ausfärbungen aus. Beim Behandeln mit Kupfersalzen gewinnen dieselben nicht nur an Licht- und Waschechtheit, sondern sie gehen auch in ganz andere Farbentöne über, wie ersichtlich aus der Tabelle S. 430.

Darstellung des Farbstoffes: n . 1 . 8 . Dioxyn'alin . $(OH)_2$ [azo-Diamidophenoxylessigsäure-azo] n . 1 . 8 . Dioxyn'alin . $(OH)_2$:

17,8 kg Natronsalz der Diamidodiphenoxylessigsäure werden in 300 l Wasser kalt gelöst, 150 kg Eis und dann schnell 30 l Salzsäure, spec.

Diamidodiphenoxylessigsäure combinirt mit	färbt Baumwolle	wird durch Kupfersulfat
1) 2 Mol. 1.5. Naphtolslfs.	violettblau	grün
2) 2 „ 1.8. Benzoylamidonaphtol. 5. slfs.	grünblau	desgl.
3) 2 „ 1.8. Dioxynaphtalin	violettblau	missfarben
4) 2 „ 2.6. Dioxynaphtalin	blau	graugrün
5) 2 „ 2.6. N'aminslfs.	bläulich roth	blau
6) 2 „ 2. Naphtylamin	desgl.	desgl.
7) 1 „ Salicylsäure und 1 Mol. Chrysoïdin	gelbbraun	tief dunkelbraun

Gew. 1,19, unter sehr gutem Rühren hinzugegeben. Ohne Aufenthalt tetrazotirt man durch Eingiessen einer Lösung von 7 kg Nitrit in 20 kg Wasser, mit der Vorsicht, dass die letzten Liter nur portionsweise hinzugegeben werden, um einen Nitritüberschuss zu vermeiden. Nach kurzem Stehen giesst man die klare, gelbliche Tetrazolösung in eine Suspension von 18 kg 1.8. Dioxynaphtalin, welche bereitet ist durch Auflösen desselben in 4000 l Wasser unter Zusatz von 10 l Natronlauge 40° B., 1000 kg Eis und 70 kg krystallisirtem Natriumacetat und darauffolgendes Ansäuern mit Essigsäure. Nach 24stündigem Rühren macht man sodaalkalisch, kocht auf, salzt aus, presst und trocknet. — Engl. Pat. 14 620/1890; Franz. Pat. 209 043.

Pat. 62 964, (A.): Tetrazodiphenyl combinirt mit 2 Mol. 3. Naphtol. 6. slfs. färbt Baumwolle rothviolett. — 63 015, (By.): Tolidin plus 2 Mol. 2.7. Dioxynaphtalin. 4. slfs. Friedl. I. 400; III. 664. — 63 597, (By.): Dianisidin plus 2 Mol. 2.7. Dioxynaphtalin. 4. slfs. Der Farbstoff ist ein olivgrünes Pulver, welches sich in vielem Wasser mit rein blauer, in conc. Schwefelsäure mit grünlich blauer Farbe auflöst. Salzsäure fällt aus seinen conc. wässrigen Lösungen einen tiefblau gefärbten, flockigen Niederschlag, durch Soda und Ammoniak wird die Farbe kaum geändert, während sie durch Natronlauge nach violett hin umschlägt. Der Farbstoff färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade rein blau an. — 64 065, (B.): Benzidin plus δ-Naphtolsulfamidslfs. — 65 143, (M.): Die Combinationen aus Tetrazo-diphenyl, bez. -ditolyl und 1. Naphtoltrisulfosäuremonamid stellen dunkle Pulver dar, die sich in Wasser und Schwefelsäure rein blau auflösen. In dieser Lösung ruft Salzsäure kaum eine Veränderung der Farbe hervor, während sie durch Ammoniak violettroth gefärbt wird. Sie färben Wolle im sauren Bade blau. — 68 344, (By.): Tetrazodiphenolmethyl oder -äthyläther wird combinirt mit Dioxynaphtalinmonoslfs. C.

Man erhält sie durch Verschmelzen mit Alkali aus derjenigen Naphtoldislfs., welche durch Weitersulfiren der 1.5. Naphtolslfs. gewonnen werden kann. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade grünstichig blau an. — 69 095, (M.): Combinationen von Benzidin und Tolidin mit Chromotropsäure: 1.8. Dioxynaphtalin. 3.6. dislfs.: Die Farbstoffe sind schwarze Pulver, die sich in Wasser violettblau, in Schwefel säure tiefblau lösen. Verdünnte Salzsäure färbt die wässrige Lösung reinblau, Ammoniak weinroth. Wolle wird im sauren Bade schwärzlichblau, mit Chromsud bläulichschwarz gefärbt. Vergl. (b) n. OH. pr. Farbst., S. 31. — 73 170, (M.): Combinationen von Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther mit 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs. Es sollen sich äquimoleculare Mengen mit einander vereinigen (S. 264). —

Pat. 75 258, (J.): V. z. D. von schwarzen Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Vom 19. März 1892 ab; ausgelegt 20. März 1893; ertheilt 18. April 1894.

Patentanspruch: V. z. D. schwarzer, einfacher und gemischter Disazofarbstoffe der Congogruppe, gekennzeichnet durch die Anwendung der Dioxynaphtoëslfs. des Pat. 67 000 zur Combination mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins, Aethoxybenzidins und Dianisidins, darin bestehend, dass man gemäss dem durch die Pat. 35 341 (S. 420) und 38 802 (S. 421) geschützten Verfahren

a) je 2 Mol. der genannten Säure mit je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen combinirt,

b) je 1 Mol. der Säure mit je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen zu Zwischenproducten vereinigt und diese mit einem zweiten Molecül der Dioxynaphtoëslfs. oder mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtol-monoslfs. (Névile & Winther) combinirt.

Nach dem Verfahren dieses Patentes werden eine Reihe von Handelsmarken hergestellt, ein Zeichen, dass die Darstellung der in allen enthaltenen 2.8. Dioxy. 3. naphtoë. 6. sulfos. oder Nigrotinsäure keine Fabrikationsschwierigkeiten bietet.

Directgrau R: (J.) ist das Natronsalz der Combination:
n. 2.8. Dioxy. 3. naphtoë. 6. slfs. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] n. 2.8. Dioxy. 3. naphtoë. 6. slfs. $(OH)_2$.

Man tetrazotirt 4,6 kg Benzidinbase in der üblichen Weise unter Zusatz von 15 kg Salzsäure und 3,5 kg Nitrit und lässt die erhaltene Lösung einlaufen in eine durch 10 kg Soda alkalisch gemachte Lösung von 16 kg dioxynaphtoësulfosaurem Natron. Die Kuppelung vollzieht sich glatt. Die Handelswaare ist ein dunkelviolettgraues Pulver, aus dessen violettgefärbter,

wässriger Lösung Salzsäure einen dunkelblauen und Natronlauge einen dunkelrothvioletten Niederschlag abscheiden. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe, Wasser fällt graublaue Substanz aus. Es färbt ungebeizte Baumwolle in dünneren Tönen grau, in dickeren schwarz. Ganz allgemein lassen sich die Ausfärbungen der Nigrotinsäurefarbstoffe durch nachträgliche Behandlung mit Metallverbindungen, wie essigsaurem Eisen, Kupfer- und Chromsalzen, bis zum tiefsten Schwarz entwickeln. — Sch.-Jul. 197; Handb. 634; Lefèvre 275; Amer. Pat. 493 564; Franz. Pat. 220 468.

Ersetzt man in dem V. z. D. v. Directgrau das dort angewandte Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so erhält man:

Directgrau B: (J.), das Natronsalz der Combination:

n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 slfs. $(OH)_2$ [azo-Tolidin-azo] n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 . slfs. $(OH)_2$.

Es ähnelt in allen seinen Eigenschaften sehr der R-Marke. Beide wurden 1891 von J. Schmid erfunden. — Sch.-Jul. III. 224; Färberzeitung 1893/94, 150; Handb. 634; Lefèvre 337 (der angewandte Component ist wie beim Directgrau R von Lefèvre unrichtig angegeben!).

Pat. 75 738; vergl. (auxo. b) n . OH . pr. Fbst., S. 87. — 77 551; vergl. dieselben S. 80. — 78 937, (By.) (S. 398): Combination der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidophenylenoxyd, Diamidotoluylenoxyd, Benzidinslfs. mit 2 Mol. 1 . 8 . Alkyloxynaphtol . 4 . sulfosäure: n . 1 . 8 . Aethoxyn'ol-α-slfs. OH . [azo-Dianisidin-azo] n . 1 . 8 . Aethoxyn'ol-α-slfs. OH: 34,2 kg Diamidodiphenoldimethyläther werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure (20° B.) in 500 l Wasser fein vertheilt; es wird hierauf unter gutem Rühren eine Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 150 l Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenoläther lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 58,2 kg 1 . 8 . äthoxynaphtol-α-sulfosaurem Natron einfliessen. Die Farbstoffbildung ist in Kürze beendet. Man salzt aus, filtrirt und presst. Er färbt ungebeizte Baumwolle in blauen Tönen an, ist alkalisch und geht auch auf chromirte Wolle. — 79 583; vergl. (n) n . OH . Fbst., S. 188. — 80 851; vergl. (inact. b) n . OH . pr . Fbst., S. 76.

Pat. 81 915, (A.): V. z. D. echter Wollfarbstoffe aus Dichlortolidin. 19. Juli 1894; 21. Juni 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. rother Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man das aus Chlor-o-nitrotoluol herstellbare Dichlortolidin diazotirt und die so erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 gleichen oder verschiedenen

Molecülen von Naphtolsulfosäuren oder mit 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure und 1 Mol. Naphtol combinirt.

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. geschützten Verfahrens

a) die Combination von 1 Mol. Tetrazodichlorditolyl mit 2 Mol. α-Naphtol-α-monosulfosäure N.-W., 2 Mol. β-Naphtol-α-monosulfosäure (Bayer), 2 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure F oder 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure G;

b) die Combinationen von 1 Mol. Tetrazodichlorditolyl mit einerseits 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R, α-Naphtolmonosulfosäure N. W. oder α-Naphtol-ε-disulfosäure und andererseits 1 Mol. β-Naphtol, oder einerseits mit 1 Mol. α-Naphtolmonosulfosäure N.-W., andererseits mit β-Naphtolmonosulfosäure F.

Das Dichlortolidin wird gewonnen nach dem Verfahren des Pat. 82140. Es lässt sich leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, deren Combinationen mit 2 Mol. von Mono- oder Disulfosäuren des β- bez. α-Naphtols oder mit 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. β-Naphtol rothe Disazofarbstoffe liefern im Gegensatz zu der nicht Cl substituirten Base, deren gleichartige Verbindungen violett bis violettblau sind. Die Farbstoffe sollen sehr schwefel-, wasch- und lichtecht sein und werden nicht für Baumwolle, sondern für Wollfärberei verwandt.

Pat. 82283, (C.): Combination der Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Diamidoäthoxydiphenyls, Diamidophenoläthers mit 2 Mol. 2 Chlor. 8. naphtol. 6. sulfosäure. Die Farbstoffe zeigen klare Nüancen und besitzen grosse Alkalibeständigkeit. — 82285: Herstellung von Farbstoffen aus tetrazotirtem Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl und Diamidodiphenoläther, gekuppelt mit 2 Mol. 1.8. Perichlornaphtol. 3.6. disulfosäure.

Pat. 84893, (B.): V. z. D. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen. 27. März 1895; 30. Dec. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man je 2 Mol. der einfachen von Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung abgeleiteten Azofarbstoffe durch Oxydation verkettet.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure.

3. In dem durch Anspruch 1 und 2 geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich einerseits von Anilin, o-Toluidin und o-Anisidin, und andererseits von α_1-Naphtol-α_2- oder α_3-

monosulfosäure, $\beta_2\,\alpha_4$- oder $\alpha_2\,\alpha_4$-disulfosäure, β_1-Naphtol-β_3-sulfosäure, $\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-sulfosäure, β_4-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure und Salicylsäure ableiten.

Das Verfahren des vorstehenden Patentes ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil es den einzigen Weg führt, um von gewöhnlichen Monoazofarbstoffen zu (aa) Disazofarbstoffen zu gelangen; jenen Producten, die man vordem nur mit Hülfe der tetrazotirten Diamine gewinnen konnte. Und was noch wichtiger ist: die technische Durchführbarkeit des Verfahrens ist über allen Zweifel erhaben. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}[H.X.n = n].y \\ [H.X.n = n].y\end{matrix} + O = H_2O + y\,[n = n.X.X.n = n]\,y$$

und ist eine sehr allgemeine, indem X den Rest des Anilins, seiner Homologen und Analogen, und y sowohl 1. wie 2. Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Salicylsäure u. s. w. bedeuten kann. — Je nach der Natur des der Oxydation unterworfenen Monoazofarbstoffes erfolgt die Oxydation bereits in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur.

Beispiel: 4,8 kg [auxo. b. o-Anisidin-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs.. OH werden in 45 kg Schwefelsäure 66° B. gelöst, mit 2 kg, fein vertheiltem Braunstein 50 % Gehalt versetzt und ca. 2 Stunden unter Rühren auf 50—60° C. erwärmt. Nachdem die Lösung rein blau geworden ist, wird auf Eis gegossen und aufgearbeitet.

Auf ähnliche Weise erhält man aus

[b. Anilin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH einen Fbst. von den Eigenschaften des Azoorseillins,

[b. o-Toluidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH einen Fbst. von den Eigenschaften des Azoblau,

[auxo. b. o-Anisidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH einen Fbst. von den Eigenschaften des Benzazurins,

[b. o-Toluidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH einen Fbst. von den Eigenschaften des Benzopurpurins, und aus

[b. Anilin-azo] b. Salicyls.. OH einen Fbst. von den Eigenschaften des Chrysamins; vergl. b. OH (aa) b. OH. Fbst., S. 410. —

Pat. 84 991, (By.): V. z. D. direct ziehender Azofarbstoffe mittelst $\alpha_1\,\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure. 12. Febr. 1895; 7. Jan. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. neuer, direct ziehender Azofarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit der $\alpha_1\,\beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.

Die 1.3. Dioxynaphtalin. 6. sulfosäure (Naphtoresorcinsulfosäure) erhält man, wenn man die 2. Amidonaphtalin. 4. 7. disulfosäure zur 2. 4. Amidonaphtol. 7. sulfosäure verschmilzt und diese mit Alkalien, Wasser oder verdünnten Säuren erhitzt. Ebenso kann sie aus der stellungsisomeren Amidonaphtolsulfosäure gewonnen werden.

Während die anderen, bis dahin bekannten Dioxynaphtalinsulfosäuren violett bis blaufärbende (aa) Disazofarbstoffe liefern, erzeugt die neue Säure rothviolette bis bläulichrothe Nüancen, welche dem „Erika"-Farbton sehr nahe kommen (S. 150).

Unter dem Begriff „p-Diamin" sind verstanden die folgenden Basen: Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin (auf dem Umwege über p-Amidoacetanilid oder p-Nitranilin).

Pat. 86 100, (By.): V. z. D. direct ziehender Azofarbstoffe mittelst $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_4-sulfosäure. — Zusatz z. Pat. 84 991 (S. 434) vom 12. Febr. 1895. 24. Febr. 1895; 10. März 1896.

Patentanspruch: V. z. D. neuer, direct ziehender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man statt der im Hauptpat. 84 991 verwandten $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure hier die isomere β_4-Sulfosäure des $\alpha_1 \beta_2$-Dioxynaphtalins (Naphtoresorcins) benutzt und demgemäss die letztgenannte Säure mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine combinirt.

Die neue, hier zum ersten Male zur Anwendung gelangende 1.3. Dioxynaphtalin. 7. sulfosäure wird dargestellt, indem man 1 Theil „Gelbsäure" des Pat. 79 054 in einem im Oelbade sitzenden Autoclaven mit 5 Theilen 5 %iger Schwefelsäure 4 Stunden auf 210° (Temp. des Oelbades) erhitzt. Alsdann wird gekalkt und das im Filtrate enthaltene Kalksalz der 1.3. Dioxynaphtalin. 7. monosulfosäure durch Soda in das Natriumsalz übergeführt, und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach längerer Zeit ist die ganze Masse krystallinisch geworden; lauter kleine Warzen, die das saure Natriumsalz der Naphtoresorcinmonosulfosäure darstellen.

Dass die entstandene Monosulfosäure wirklich sich von 1.3. Naphtoresorcin ableitet, folgt daraus, dass sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf noch höhere Temperatur auch ihre letzte Sulfogruppe verliert und in das bei 124° C. schmelzende 1.3. Dioxynaphtalin übergeht.

Die mit ihr dargestellten (aa) Disazofarbstoffe zeichnen sich durch besonders grosse Verwandtschaft zur Baumwollfaser aus, desgleichen durch

hohe Klarheit der Nüance und Lichtechtheit. Die gebrauchten Basen sind die gleichen wie die im Pat. 84 991, S. 434.

Pat. 87 484, (K.): V. z. D. v. echten Wollfarbstoffen. 9. Nov. 1894; 13. Juni 1896.

Patentanspruch: V. z. D. v. echten Wollfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Farbstoffe, welche durch Combination der Tetrazoverbindungen des Mono-o-nitrobenzidins a) mit 2 Mol. β-Naphtol, b) mit 2 Mol. Salicylsäure, vergl.: b. OH (aa) b. OH. Fbst., S. 410, c) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol und d) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol entstehen, durch Behandeln mit sulfirenden Mitteln in Sulfosäuren überführt.

Während man die (aa) Disazofarbstoffe fast ausnahmslos für Baumwollfärberei gebraucht, sollen gerade die nach dem Verfahren dieses Patentes herstellbaren Sulfurirungsproducte in der Wollfärberei angewandt werden. Eigentlich ist es bis jetzt nur das „Anthracenroth“: b. Salicylsäure. OH [azo-Mono-o-nitrobenzidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH des Pat. 72 867, welches sich auf diesem Gebiete Eingang verschaffen konnte.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch die aus dem Mononitro-o-benzidin mit 2. Naphtol, Phenol oder Salicylsäure dargestellten unlöslichen Producte, die als solche ohne Bedeutung für die Färberei sind, durch nachträgliches Sulfuriren in werthvolle rothe bis gelbe Farbstoffe übergeführt werden, die sich durch eine hervorragende Walk- und Lichtechtheit auszeichnen und diesbezüglich den echtesten Farben an die Seite zu stellen sind, und dass gerade sie die an sich löslichen Combinationen des Mononitrobenzidins in einer Reihe werthvoller Eigenschaften übertreffen.

Beispiel: 20 kg des aus Mononitrobenzidin mit 2 Mol. 2. Naphtol dargestellten Farbstoffes werden in 200 kg Monohydrat eingerührt und nach dem Lösen 1—2 Stunden auf 50—60° C. erwärmt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von essigsaurem Natron klare Lösung giebt. Man giesst alsdann die Sulfurirungsmasse in 2000 l Wasser, filtrirt die abgeschiedene, schwer lösliche Sulfosäure, führt sie in das lösliche Natriumsalz über und salzt aus. Der Farbstoff ist in warmem Wasser leicht löslich und färbt Wolle roth.

Werden nach dem Eintragen des Farbstoffes in Monohydrat 40 kg Oleum 30 % SO_3 hinzugegeben und wird alsdann 4 Stunden auf 50—60° C. erwärmt, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure, welche Wolle blaustichiger roth färbt, als die niedriger sulfurirte.

Pat. 87 976, (B.): Disazofarbstoffe der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen. Man vergl. die Tabelle des gleichen Patentes, in extenso auf-

geführt bei den n . NH_2 . OH (aa) n . NH_2 . OH . Fbst. (S. 476). — B. 10 485, (B.): o-Dianisidin plus 2 Mol. 1 . 3 . Naphtolsulfosäure. — G. 3636: Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl tetrazotirt und combinirt mit der Naphtoldisulfosäure des Pat. 38 281. Friedl. I. 386. —

II. Art: n . NH_2 (aa) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 92).

Pat. 27 954, (By.): V. z. D. v. Sulfosäuren des Benzidins und Benzidinsulfons, sowie zur Darstellung neuer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen derselben mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfosäuren. Vom 5. Dec. 1883.

Patentansprüche: 1. Die Erzeugung einer neuen Di- und Tetrasulfosäure des Benzidins, einer neuen Mono- und einer neuen Disulfosäure des Benzidins im Gemenge mit der von Peter Griess gefundenen Disulfosäure des Benzidins durch längeres, mehr als $^1/_4$stündiges Erhitzen von freiem Benzidin oder dessen Salzen, namentlich des schwefelsauren Benzidins mit der zwei- und mehrfachen Menge rauchender oder 66^{0}er Schwefelsäure oder einer analogen Menge der Pyroschwefelsäure oder des Schwefelsäureanhydrids oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen von über 170^0 C.; ferner die Trennung der Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins von den übrigen genannten Stoffen durch Eingiessen der Schmelze in Wasser.

2. Das Verfahren der Trennung der Trisulfosäure von der Tetrasulfosäure des Benzidins vermöge der Leichtlöslichkeit des Barytsalzes der ersteren und der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes der letzteren in Wasser.

3. Das Verfahren der Trennung der neuen Disulfosäure des Benzidinsulfons von der mit ihr gemischten Monosulfosäure des Benzidinsulfons und der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins durch Auskochen des Gemisches mit Wasser, sowie das Verfahren der Trennung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons aus dem restirenden Gemenge durch Darstellung und Krystallisation des schwerlöslichen Kalk- oder Barytsalzes derselben.

4. Die Ueberführung der Monosulfosäure des Benzidinsulfons in ihre Disulfosäure durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder deren Aequivalenten bis über 170^0 C.

5. Das Verfahren der Darstellung neuer Farbstoffe durch Paarung der Sulfosäuren des Benzidins und des Benzidinsulfons, in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren. Engl. Pat. 1099/1884.

Es sind dargestellt worden die Combinationen aus den

combinirt mit 2 Mol.	..... Tetrazoverbindungen der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins	Tri- und Tetrasulfosrn. des Benzidins	Monosulfosr. des Benzidinsulfons.	Disulfosr. des Benzidinsulfons
1. Naphtylamin	—	—	rothviolett	braunviolett
2. Naphtylamin	dunkelroth	—	roth	violett
1. N'aminslfsrn.	roth	—	braunviolett	braunviolett
2. N'aminslfsrn.	desgl.	—	roth	violett
Dimethyl. 2. n'aminslfsrn.	violettroth	—	violett	blau
2. Naphtol	—	braunroth	—	dunkelroth
2.8. N'olslfs. Bay.	—	scharlachroth	roth	desgl.
2. N'oldislfsrn.	—	dunkelroth	desgl.	roth
2.6. N'olslfs.	—	—	desgl.	dunkelroth
Phenyl. 2. n'amin	—	—	—	blau

Benzidinroth, (By.): (früher im Handel) ist das Natronsalz der Combination:

n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Benzidinslfs.-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind.

Der von Griess 1883 dargestellte Farbstoff zeigt keine besonders gute Affinität zur Baumwollfaser, da er sie nur schwach roth färbt. B. ist ein braunrothes, in Wasser fuchsinroth lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus seiner wässrigen Lösung einen blauen, Essigsäure einen violetten Niederschlag, verdünnte Natronlauge ändert die Farbe nicht. Aus der blauen Lösung in conc. Schwefelsäure erzeugt Wasserzusatz eine blaue Fällung. Sch.-Jul. I. 161; Schultz Chem. II. 2, 323.

Sulfon-Azurin, (By.): hergestellt nach dem Verf. des Pat. 27954 ist die Verbindung:

n. Phenyl. 2. n'amin. NH. C_6H_5 [azo-Benzidinsulfondislfs.-azo] n. Phenyl. 2. n'amin. NH. C_6H_5.

Der Farbstoff dient zum Blaufärben von Baumwolle (im Seifenbade), vornehmlich aber zum Färben von Wolle im neutralen Bade unter Zusatz von Glaubersalz. Beide lassen sich gut mit Zinnchlorür ätzen. Seide kann ohne Zusatz eines Salzes oder mit 2 % Krystallsoda und 5 % Kernseife ausgefärbt werden. Während Baumwollfärbungen recht lichtempfindlich sind, sind hingegen Wollfärbungen gut, in dunklen Tönen sogar ausserordentlich lichtecht.

Sulfonazurin wird dargestellt durch Combination von Tetrazobenzidinsulfondisulfosäure mit 2 Mol. Phenyl. 2. naphtylamin in alkoholisch essig-

saurer Lösung. Nach der Kuppelung destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser, macht schwach sodaalkalisch und fällt aus der aufgewärmten Lösung den Farbstoff mittelst Kochsalz aus. Es ist ein dunkelblaues, in Wasser blau, in Alkohol dunkelblau lösliches Pulver. Die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure sofort, mit Natronlauge nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag. Conc. Schwefelsäure löst es blau, Wasser ruft eine dunkelviolette Fällung hervor. — Sch.-Jul. III. 254; Lehne Nr. 148; Handb. 620; Hummel.-Kn. 313; Lefèvre 325, 413, 472, 473; Amerik. Pat. 432 989; Engl. Pat. 1099/1884.

Pat. 28 753, Kl. 22, Paul Böttiger in Lodz: V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit 1. oder 2. Naphtylamin oder deren Mono- oder Disulfosäuren. Vom 24. Februar 1884. Uebertragen auf Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Patentansprüche: 1. Darstellung neuer spirituslöslicher Farbstoffe durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit 1. oder 2. Naphtylamin oder deren Salzen.

2. Ueberführung der unter 1 erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffe in ihre Mono- bez. Disulfosäuren durch Behandeln dieser spirituslöslichen Farbstoffe oder deren Salze mit conc. Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder Monochlorhydrin.

3. Darstellung neuer, wasserlöslicher Farbstoffe durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit Mono- oder Disulfosäuren des 1. oder 2. Naphtylamins oder mit Salzen dieser Sulfosäuren.

Die beiden ersten Methoden führen zu Farbstoffen ohne technische Bedeutung. Ueberhaupt lassen sich aus wasserunlöslichen (aa) Disazofarbstoffen nur äusserst selten wasserlösliche herstellen, die mit jenen concurriren können, welche entstehen nach der Methode 3, d. h. durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen auf sulfurirte Componenten.

Die Combination: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Benzidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. ist das berühmte Congoroth des Handels. Der Farbstoff wird auf folgende Weise dargestellt:

25,7 kg salzsaures oder 28,2 kg schwefelsaures Benzidin werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure 20° B. in 500 l Wasser gelöst, bez. fein vertheilt und dann unter gutem Rühren langsam 14 kg Nitrit in 20%iger Lösung hinzugefügt. Es ist zweckmässig die zu diazotirenden Benzidinsalze nicht getrocknet, sondern möglichst in feuchtem Zustande als Paste anzuwenden, da getrocknete Benzidinsalze sich nur schwer und langsam diazotiren. Am besten löst man die reine Base unter Salzsäurezusatz auf und lässt unter ständigem Rühren erkalten. Die Tetrazolösung, welche

nur einen gerade nachweisbaren Ueberschuss von Nitrit enthalten soll, lässt man einlaufen in eine mit 12 kg essigsaurem Natron versetzte, stark bewegte Lösung von 55 kg naphthionsaurem Natron in 1000 l Wasser.

Die Combination zum Zwischenkörper geht ziemlich schnell vor sich; weit langsamer vereinigt sich dieser mit dem zweiten Molecül 1.4. Naphtylaminsulfosäure. Man muss je nach der Verdünnung und der herrschenden Temperatur zum mindesten 3 Tage bez. länger rühren lassen und erst dann zur Aufarbeitung schreiten, wenn eine Controllfärbung die völlige Uebereinstimmung mit der Handelswaare ergeben hat. Dann macht man sodaalkalisch, erwärmt langsam längere Zeit auf 60—80° C. und salzt zum Schluss aus.

Congo: (A.), (By.), (L.), (Lev.); Rouge Congo: (R. F.) ist ein rothbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein blauer, mit Essigsäure ein blauvioletter Niederschlag. Natronlauge verursacht eine braunrothe Fällung, die in Wasser löslich ist. Schwefelsäure löst C. blau, beim Verdünnen mit Wasser: blaue Ausscheidung. Baumwolle wird ohne Beize, am besten bei Gegenwart von Seife und Kochsalz oder phosphorsaurem Natron lebhaft roth gefärbt; die Färbung ist aber äusserst empfindlich gegen Säure und wenig lichtbeständig, widersteht aber gut der Wäsche. Congo ist der erste im Jahre 1885 von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebrachte substantive Farbstoff.

Wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren ist er als Indicator bei Titrirungen von Säuren und Alkalien empfohlen worden und scheint auch für Anilinbestimmung sehr geeignet zu sein. Durch Reduction wird er in Benzidin und 1.2. Naphtylendiamin. 4. sulfosäure gespalten. Sch.-Jul. III. 178; Lehne Nr. 133; Handb. 594; Schultz, Chem. II. 2, 302, 341; Friedl. I. 472; O. N. Witt: Ber. 19, 1719; Lefèvre: 237, 468, 469.

Pat. 33 088, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — V. z. D. v. Benzidinsulfon und von Sulfosäuren und von Azofarbstoffen aus demselben. Vom 20. Jan. 1885.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren der Herstellung von Benzidinsulfon durch Einwirkung der zwei- oder mehrfachen Menge rauchender Schwefelsäure (40 % SO_3) oder einer analogen Menge Schwefelsäureanhydrid oder des Monochlorhydrins bei Temperaturen unter 120° C. auf Benzidin.

2. Das Verfahren der Umwandlung des Benzidinsulfons in die Benzidinsulfonmono- bez. Benzidinsulfondisulfosäure durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 120° C.

3. Das Verfahren der directen Darstellung der Sulfosäuren, namentlich der Disulfosäure des Benzidinsulfons, durch Sulfirung des Benzidins in der Weise, dass man zunächst bei Temperaturen unter 120° C. zum Zwecke der vorübergehenden Darstellung des Sulfons erhitzt, dann die Temperatur über 120° C., aber nicht über 160° C. steigert.

4. Das Verfahren der Darstellung neuer Farbstoffe durch Combination des Benzidinsulfons in Form seiner Tetrazoverbindung mit Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren.

Aus der Tetrazoverbindung des Benzidinsulfons [n = n . Benzidinsulfon . n = n] erhält man:

1. rothe Farbstoffe durch Combination mit Phenol, Resorcin, 1. und 2. Naphtol und deren Sulfosäuren;

2. violette, wasserunlösliche, aber spritlösliche Farbstoffe durch Combination mit 1. und 2. Naphtylamin;

3. roth- bis blauviolette, wasserlösliche Farbstoffe durch Combination mit den Sulfosäuren des 1. und 2. Naphtylamins;

4. gelbe Farbstoffe durch Combination mit Anilin, Toluidin, Xylidin, und deren Sulfosäuren, sowie mit Salicylsäure.

Als derartige Combination war früher im Handel das Rosazurin B B: (By.): n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidinsulfon-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., ein Farbstoff, der Baumwolle im Seifenbade rothviolett färbt. Er ist alkaliempfindlich und lichtunecht. Ros. ist ein braunes, in Wasser fuchsinroth lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet Salzsäure einen braunrothen, Natronlauge einen blauen Niederschlag ab. In Schwefelsäure ist es rothviolett löslich, Wasser fällt braunrothe Flocken. — Sch.-Jul. I. 160; Chem. Indust. 8. 391; Schultz, Chem. II. 2, 323.

Pat. 35 615, (A.): V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazoditolyl mit 1. und 2. Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren. Zusatz zu Pat. 28 753 (S. 439). Vom 17. März 1885.

Patentansprüche: 1. In dem durch Pat. 28 753 geschützten Verfahren der Ersatz der Tetrazodiphenylsalze durch Tetrazoditolylsalze, indem letztere, welche aus dem durch alkalische Reduction von o- und p-Nitrotoluol oder von technischem Nitrotoluol erhaltenen Tolidin dargestellt werden, mit 1. oder 2. Naphtylamin oder deren Salzen, oder den Mono- und Disulfosäuren des 1. und 2. Naphtylamins combinirt werden.

2. Ueberführung der spritlöslichen, durch Combination von Tetrazoditolyl mit 1. und 2. Naphtylamin gebildeten Farbstoffe in wasserlösliche durch deren Sulfurirung.

Die auf die letztere Weise hergestellten wasserlöslichen Farbstoffe sind auch hier ohne besonderen Werth. Die genannten Tolidincombinationen mit Naphtylaminsulfosäuren zeichnen sich im Allgemeinen vor den entsprechenden Benzidinfarbstoffen durch ihre Nüance und grössere Echtheit gegen Licht und Säure aus. Während das Congoroth durch die geringsten Spuren Essigsäure braun bis schwarz wird, zeigt der entsprechende Farbstoff aus Tetrazoditolyl: n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. bei weitem nicht so grosse Empfindlichkeit; er ist ausserdem lichtechter.

Diese Combination ist das Azamin 4B, Baumwollroth 4B: (B.), Benzopurpurin 4B: (A.), (By.), (L.), (Lev.), Echtscharlach, Eclipseroth, oder das Victoriaroth des Handels. Es wurde 1884 von Schultz und 1885 unabhängig von Duisberg dargestellt. Man gewinnt es, indem man 1 Mol. Tetrazoditolyllösung mit 1 Mol. 1 . 4 . naphtylaminsulfosaurem Natron, beide in starker Verdünnung, zusammengiebt und die salzsaure Lösung bis zur vollkommenen Bildung des Zwischenproductes rühren lässt; dann fügt man genügend Acetat und die Lösung des zweiten Mol. Naphthionsäure hinzu und lässt bei niederer Temperatur mindestens 3 Tage lang, bez. so lange rühren, bis eine salzsauer gemachte Probe beim Erwärmen keinen Stickstoff mehr entwickelt, und bis eine Färbeprobe die Uebereinstimmung des Fabrikates mit dem Typus ergiebt. Die Bildung der durch die Formel gekennzeichneten Verbindung nimmt im allgemeinen längere Zeit und mehr Sorgfalt in Anspruch als die ganz analoge Darstellung des Congoroths.

Benzopurpurin 4B ist ein braunrothes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure fällt einen blauen, Essigsäure einen braunen Niederschlag, und Natronlauge erzeugt keine Farbenveränderung. Es ist in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; beim Verdünnen entsteht eine blaue Fällung. Man verwendet es namentlich in der Baumwollfärberei und zwar für sich oder zusammen mit Anilinschwarz, aber hin und wieder auch für Wolle, wo es sich dann meist um die Erzeugung walkechter Färbungen handelt. Seine Lichtechtheit lässt zu wünschen übrig, da es schon nach 6tägiger Einwirkung der Witterung im September stark verblasst. — Sch.-Jul. III. 202; Lehne Nr. 152; Handb. 597; Friedl. I. 474; Schultz, Chem. II. 2, 310; Hummel-Kn. 311; Lefèvre 335, 414, 476, 477; Amerik. Pat. 329 632; Engl. Pat. 3803/85; Franz. Pat. 167 876, ausserdem Pat. 84 893 (B.); Bernthsen, Chem. Zeitg. 1895, 2167.

Benzopurpurin 6B: (A.), (By.), (L.), (Lev.): n . 1 . 5 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 5 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. wurde 1885 von

Pfaff und Duisberg erfunden. Man erhält es durch essigsaure Combination von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. 1 . 5 . Naphtylaminslfs. Die Kuppelung geht schneller und glatter vor sich als beim Congo und Benzopurpurin 4 B, indessen ist auch hier darauf zu achten, dass die Aufarbeitung nicht eher geschehe, als bis die völlige Umlagerung zum (aa) Disazofarbstoff erfolgt ist. B. ist ein rothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure und ebenso verdünnte Essigsäure fällen blaue, Natronlauge rothe Niederschläge; in conc. Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich, beim Verdünnen fallen blaue Flocken aus. Es wird in der Färberei zu den gleichen Zwecken angewandt wie 4 B. Auch hier lässt die Lichtechtheit sehr zu wünschen übrig. — Sch.-Jul. III. 203; Lehne Nr. 153; Handb. 597; Lefèvre 335; Schultz, Chem. II. 2, 310.

Benzopurpurin B: (A.), (By.), (L.), (Lev.): n . 2 . 6 . N'aminslfs.. NH_2 . ind. [azo-Tolidin-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs.. NH_2 . ind. wurde von Duisberg erfunden. Bei der technischen Darstellung dieses Farbstoffes ist vor allem auf die vollkommene Reinheit der Ausgangsmaterialien zu achten, da anderweitig nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die Nüance des Productes erheblich verändert wird. Im Uebrigen verfährt man wie bei der Gewinnung von Benzopurpurin 4 B, mit dem Unterschiede, dass man etwa 24 Stunden länger rühren lassen muss als dort. Es ist gut vor dem Ausfällen zu filtriren. — B. ist ein braunes, in heissem Wasser rothbraun lösliches Pulver. Salzsäurezusatz zur wässrigen Lösung ergiebt einen braunen Niederschlag, Essigsäure Braunfärbung, durch Natronlauge wird die Farbe nicht verändert. Conc. Schwefelsäure löst B. blau, beim Verdünnen fallen dann hellbraune Flocken aus. Anwendung und Verhalten gegen Baumwolle wie bei Benzopurpurin 4 B. Seide wird kochend heiss unter Zusatz von 5 % Kernseife und 3 % Krystallsoda, Halbseide ebenso bei 80—90° C. ausgefärbt und mit Essigsäure oder Weinsäure avivirt. Durch Chlorkalk wird die Farbe bräunlich, bez. vollkommen zerstört. — Sch.-Jul. III. 204; Lehne Nr. 154; Handb. 597; Schultz, Chem. II. 2, 309; Lefèvre 335; Hummel-Kn. 311; Friedl. I. 474.

Pat. 38 664, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. v. Benzidinmonosulfosäure und von Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung derselben. Vom 17. Febr. 1886.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Trennung der Monosulfosäure des Benzidins von den mit ihr bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin erhaltenen höher sulfirten Sulfosäuren durch Ausfällen derselben aus den Lösungen der Salzgemenge mit Essigsäure.

2. V. z. H. neuer Azofarbstoffe durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung der in der Beschreibung characterisirten Benzidinmonosulfosäure auf 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, 1. oder 2. Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- oder β-Naphtol, Phenolcarbonsäure, Resorcylsäure, α- oder β-Oxynaphtoësäure und den Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsproducten dieser Körper.

3. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazodiphenylmonosulfosäure auf 1 Mol. der im Anspruch 2 aufgeführten Phenole oder Phenolsulfosäuren, Amine oder Aminsulfosäuren und darauf 1 Mol. einer andern der unter 2 aufgeführten Verbindungen.

Die Benzidinmonosulfosäure stellt man dar, indem man 1 Theil schwefelsaures Benzidin in 2 Theile Schwefelsäuremonohydrat einträgt und $1^1/_2$ Stunden auf 170° C. erhitzt. Dann giesst man die Schmelze in Wasser, filtrirt die ausgeschiedenen Sulfosäuren ab, löst in Alkali-, filtrirt nochmals und scheidet nun aus dem alkalischen Filtrat durch Zusatz von Essigsäure die Monosulfosäure ab. Man erhält sie so als weissen, krystallinischen, selbst in kochendem Wasser nur schwer, in Alkali leicht löslichen Niederschlag. Suspendirt man 10 kg der Säure in 20 kg Wasser, versetzt mit 12 kg Salzsäure, kühlt gut und lässt langsam eine $20^0/_0$ige Lösung von 5,3 kg Natriumnitrit zufliessen, so erhält man leicht die gelbrothe Lösung ihrer Tetrazoverbindung, mit deren Hülfe man dann die im Patentanspruch genannten ungemischten und gemischten (aa) Disazofarbstoffe nach bekannten Methoden gewinnen kann. Technisch ist die Benzidinmonosulfosäure zur Gewinnung von den gekennzeichneten Combinationen noch nicht verwerthet worden; hergestellt und beschrieben sind die Farbstoffe:

n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidinmonoslfs.-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

ein Körper, der sich mit rein blaurother Farbe in Wasser löst, und Baumwolle im alkalischen Bade schön roth, aber nicht besonders waschecht anfärbt, und

n . 2 . N'amin . NH_2 . ind. [azo-Benzidinmonoslfs.-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. (vergl. n (aa) n' . Fbst.),

der noch blaurother färbt als der erstgenannte und auch bedeutend waschechter ist. — Engl. Pat. 3198/86; Franz. Pat. 174 814.

Pat. 38 795, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen: V. z. D. v. Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie von Azofarbstoffen mittelst derselben. Vom 18. Juli 1886. November 1887 erloschen.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Thiobenzidin und Thioorthotolidin durch Erhitzen von einem Mol. Benzidin oder o-Tolidin mit einem Mol.

Schwefel auf 180—200° C. bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung.

2. V. z. D. v. Azofarbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Thiobenzidins oder Thioorthotolidins auf die 1. Naphtylaminmonosulfosäuren, sowie die β-Naphtylaminmonosulfosäuren 2.8 und 2.5 (Pat. 29084).

Thiobenzidin und Thiotolidin besitzen die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_3 . NH_2 \\ | \quad >S \\ C_6H_3 . NH_2 \end{matrix} \quad \text{bez.} \quad \begin{matrix} C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \\ | \quad >S \\ C_6H_2 . CH_3 . NH_2 \end{matrix} \qquad \text{(Friedl. I. 504).}$$

Man gewinnt sie aus der Schwefelschmelze durch längeres Auskochen mit nicht zu verdünnter Salzsäure. Die Filtrate werden mit verhältnissmässig viel Wasser versetzt, aufgekocht, mit Ammoniak neutralisirt und kochend heiss filtrirt, wodurch die nahezu unlöslichen Thiobasen von vorhandenem Benzidin oder Tolidin befreit werden. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, konnten aber noch nicht krystallisirt erhalten werden. Zur Diazotirung ist ein reichlicher Säureüberschuss nöthig; z. B.:

50 kg Thiobenzidin werden mit 120 kg rauchender Salzsäure gelöst, 200 kg Eis hinzugegeben und, während beständig gut gerührt wird, durch langsam hinzugefügte 35 kg Natriumnitrit diazotirt. Will man mit 1.4. Amidosulfosäure combiniren, so setzt man nach mehrstündigem Rühren, wenn alle Thiobase in Tetrazoverbindung umgewandelt worden ist, 60 kg essigsaures Natron hinzu und giebt die entstandene, nun stark essigsaure Lösung zu einer verdünnten Lösung von 122 kg naphthionsaurem Natron. Die Farbstoffbildung geht recht langsam vor sich; sie ist oft nach 3tägigem Rühren noch nicht beendet. Im Interesse guter Ausbeuten und klarer Nüance lässt man bei niederer Temperatur lieber etwas länger als auch nur wenig Zeit zu kurz rühren. Man filtrirt die Farbsäure ab, löst sie in ganz verdünnter Sodalauge und fällt mit Kochsalz das Farbsalz aus. Die Combination ist nur zum Rothfärben von Baumwolle, nicht für Wollfärberei geeignet.

Technische Bedeutung haben die genannten Sulfobasen noch nicht erlangt.

Pat. 38802, (By.): vergl. n. OH. (aa) n. OH. Fbst., S. 421. Nach dem Verfahren dieses Patentes wird ausser den a. a. O. genannten Farbstoffen auch noch das wichtigste Handelsproduct: B e n z o p u r p u r i n 10 B: (By.), (L.), (Lev.) gewonnen. Es ist die von D u i s b e r g erfundene Combination:

n. 1.4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Dianisidin-azo] n. 1.4. N'aminslfs.. NH_2. ind.

Sie färbt Baumwolle, Leinen und Halbseide carmoisinroth; die Färbungen sind aber nicht säure- und auch wenig lichtecht, da sie sich schon durch Herbstsonne bald nach braun hin verändern. Die Combination des Tetrazodiphenoläthers mit 2 Aequivalenten Naphthionsäure wird so ausgeführt, dass man die stark verdünnten Lösungen zunächst salzsaurer zusammenbringt, dann langsam die freie Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat abstumpft und nun so lange kalt rühren lässt, bis eine Probe unter Zusatz von Sodalösung sich vollkommen klar auflöst und auf Fliesspapier gegossen im Auslauf keinen irgendwie verändert gefärbten Rand zeigt. Dann neutralisirt man und fällt den gelösten Farbstoff in der Kälte aus. Man trocknet bei ca. 50° C. — B. ist ein rothbraunes, in Wasser carmoisinroth, in Alkohol roth lösliches Pulver, dessen wässerige Lösung mit Salzsäure einen blauen, mit Natronlauge einen roth-flockigen Niederschlag geben. In Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich, Verdünnung mit Wasser erzeugt eine blaue Fällung. — Sch.-Jul. III. 231; Lehne Nr. 176; Handb. 597; Lefèvre 307; Amer. Pat. 481 954; Engl. Pat. 14 424; Franz. Pat. 173 042.

Rosazurin (alt): (By.): nicht mehr im Handel, ist das Combinationsproduct von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 2 Mol. Brönner Säure: n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Dianisidin-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

Es färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade bläulichroth. Der Farbstoff hat die unangenehme Eigenschaft, beim Trocknen schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zu schmelzen. Es löst sich in Wasser fuchsinroth auf, Salzsäure fällt daraus einen violetten, Natronlauge einen rothen Niederschlag. Schwefelsäure löst R. grünlich-blau. — Sch.-Jul. I. 149; Schultz, Chem. II. 2, 335; Friedl. I. 491.

Pat. 39 925, (By.): Erwähnt ist, dass sich die nach den Angaben des Patentes herzustellende 2 . 7 . Naphtylaminsulfosäure mit Tetrazodiphenyl und -tolyl zu schönen, rothen, substantiven Farbstoffen vereinigt (Deltapurpurine).

Pat. 41 362, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin: Neuerung in dem V. z. D. der in den Patenten 28 753 (S. 439) und 35 615 (Zusatz zu ersterem) beschriebenen Farbstoffe. 4. Zusatz zum Pat. 28 753. Vom 27. Februar 1887.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Diazoamidoverbindungen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Amidoazobenzolmonosulfosäure, Amidoazobenzoldisulfosäure, Amidoazotoluolmonosulfosäure, Amidoazotoluoldisulfosäure, Amidoazoxylolmonosulfosäure oder Amidoazoxyloldisulfosäure combinirt.

2. V. z. D. der in den Patenten 28 753 und 35 615 beschriebenen Farbstoffe durch Einwirkung der nach Anspruch 1 erhaltenen Diazoamidoverbindungen auf 1. und 2. Naphtylamin und deren Mono- und Disulfosäuren.

Die Tetrazodiamidoazoverbindungen z. B.:

[b. Anilinslfs.-azo] b. Anilinslfs.. NH [n = n. Benzidin. n = n] NH. Anilinslfs.
[azo. b. Anilinslfs.]

entstehen beim Zusammenbringen von 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 2 Mol. der Componenten in essigsaurer Lösung. Sie sind an sich als Farbstoffe vollkommen werthlos. Trägt man die frisch bereitete Verbindung in die Lösung des Salzes einer Naphtylaminsulfosäure, mit welcher normale (aa) Disazofarbstoffe entstehen können, ein, so spaltet sie sich nach Art der Diazoamidoverbindungen in Tetrazoverbindung, die sich mit der N'aminsulfosäure vereinigt, während gleichzeitig die betreffende Amidoazosulfosäure regenerirt wird. Hatte man z. B. die durch obige Formel gekennzeichnete Verbindung auf Naphthionsäure einwirken lassen, so befinden sich am Ende der Reaction Congo und Amidoazobenzolsulfosäure in Lösung. Durch Salzsäurezusatz lässt sich die Disazofarbsäure abscheiden, die man dann durch Filtration von der leicht löslichen Amidoazobenzoldisulfosäure trennen kann. Letztere lässt sich auf's Neue verwerthen und so fort. Eine praktische Verwendung hat das Verfahren nicht gefunden, es sollte auch wohl von vornherein zu nichts Anderem als zum Schutz gegen Umgehung dienen. Friedl. I. 478.

Pat. 41 506, (By.): Aehnlich dem vorstehenden findet sich hier die Bemerkung, dass alphylirte 2. Naphtylaminsulfosäuren z. B. Monoäthyl. 2. naphtylamin. 7. sulfosäure mit Tetrazoditolyl einen sehr schön blaurothen Farbstoff liefert; s. folgendes Patent.

Pat. 41 761, (By.): V. z. D. v. blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin. Vom 21. Dec. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen des Benzidins oder Tolidins auf die methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäuren.

Unter alkylirte Naphtylaminsulfosäuren sind verstanden die Mono- und Disulfosäuren der methylirten und äthylirten β-Naphtylamine, ganz gleich, ob sie durch Sulfuriren der alkylirten β-Naphtylamine oder durch Alkyliren der β-Naphtylaminsulfosäuren gewonnen worden sind. Vergl. Pat. 41 506.

n. Methyl . 2 . n'amin . 6 . slfs. . NH . R [azo-Benzidin-azo] n . Methyl . 2 . n'amin . 6 . slfs. . NH . R

stellt man dar, indem man die aus 50 kg Benzidinsulfat, 50 kg Salzsäure 21° B., 25 kg Natriumnitrit und genügend Wasser und Eis bereitete Tetrazolösung in eine wässerige Lösung von 90 kg methyl . 2 . n'amin . 6 . sulfosaurem Natron einlaufen lässt. Man fügt nach und nach 150 kg Natriumacetat hinzu und wärmt ganz langsam auf. Es bildet sich dann die neue Farbstoffsäure als ein schwarzer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der in der Wärme schmilzt, sich leicht in Soda löst und sich gut aussalzen lässt. Es stellt getrocknet ein schwarzbraunes Pulver dar, welches Baumwolle im alkalischen Bade schön blauroth anfärbt. Durch seine leichte Löslichkeit unterscheidet sich der Farbstoff sehr wesentlich von dem entsprechenden nicht methylirten, der in Wasser so gut wie unlöslich und demnach technisch vollkommen werthlos ist.

Combinirt man auf analoge Weise Tolidin mit Aethyl . 2 . n'amin . 7 . slfs. zu: n . Aethyl . 2 . n'amin . 7 . slfs. . NH . R [azo-Tolidin-azo] n . Aethyl . 2 . n'amin . 7 . slfs. . NH . R, so erhält man das Rosazurin B: (By.), (L.), erfunden 1886 von Hassenkamp. Es ist ein braunes, in Wasser kirschroth lösliches Pulver; aus seiner Lösung fällt Salzsäure einen rothvioletten Niederschlag, Essigsäure macht sie etwas dunkler und Natronlauge verändert sie nicht. Schwefelsäure löst R. blau, beim Verdünnen entsteht ein violetter Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle so klar und blauroth wie bläuliches Safranin und unterscheidet sich von der entsprechenden nicht äthylirten Verbindung durch seine viel blauere Nüance und durch seine grössere Säurebeständigkeit. Ausserdem wird er in der Wollfärberei und für Halbseide verwandt, ist aber nur für bestimmte Zwecke brauchbar, da er wenig lichtecht ist. Die Baumwollfärbungen lassen sich gut mit essigsaurem Zinn ätzen. — Sch.-Jul. III. 208; Lehne Nr. 162; Handb. 599; Friedl. I. 481; Schultz, Chem. II. 2, 315; Lefèvre 337.

Pat. 41 819, Dr. Ludwig Paul in Fürstenberg a. d. O. Die Tetrazoverbindungen der m . Diamidodiphensäure und ihrer Aether werden zusammengelegt mit je 2 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder 1 . oder 2 . Naphtylaminsulfosäuren. Vergl. 1. Art, S. 423.

Pat. 42 021, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld: V. z. D. v. Azofarbstoffen aus der im Pat. 39 925 characterisirten 2 . Naphtylamin . 7 . slfs., gemäss den in den Pat. 28 753 (S. 439), 35 615 und 38 802 (S. 421) beschriebenen Methoden. Vom 15. April 1886.

Patentanspruch: V. z. D. ungebeizte Baumwolle direct färbender, rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass an Stelle der in der Patentschrift 28 753 (S. 439), 35 615 und 38 802 (S. 421) angegebenen Sulfosäuren des 2. Naphtylamins die in der Patentschrift 39 925 beschriebene neue 2. Naphtylamin. 7. slfs. gesetzt wird.

Die für die Darstellung substantiver (aa) Disazofarbstoffe so wichtige 2. Naphtylamin. 7. slfs., bez. ein Gemenge mit Brönnersäure wird gewonnen, indem man die entsprechende Naphtolsulfosäure mit Ammoniak umsetzt, oder durch directe Sulfurirung. Zu dem Zweck werden 50 kg 2. Naphtylamin in 300 kg auf 170° C. erhitzter Schwefelsäure 66° B. eingetragen und bei der dadurch auf 180—190° gestiegenen Temperatur so lange erhalten, bis eine alkalisch gemachte Probe mit Tetrazoditolyl combinirt ein blaurothes Product liefert. Die Temperatur ist so zu regeln, dass Entwickelung von Schwefligesäure vermieden wird. Dann giesst man in Eis, filtrirt die sich ausscheidende Säure ab und kocht sie aus. In Lösung geht die neue 2. 7. Säure, während der Rückstand zum grössten Theil aus Brönnersäure besteht. Ihre Natron- und Barytsalze sind in Wasser schwer löslich.

79 kg dieser Säure werden durch Lösen und Ausfällen mit Salzsäure in Wasser fein suspendirt und dann mit der keinen Nitritüberschuss enthaltenden, stark verdünnten, salzsauren Lösung von $^1/_2$ Aequivalent Tetrazodiphenyl (-tolyl, -anisyl) zusammengebracht. Man stumpft zunächst langsam die freie Mineralsäure durch Zusatz von genügend Natriumacetat ab und führt schliesslich nach längerem Rühren die Farbsäure durch Soda in das Farbsalz über. Dann erhitzt man, lässt zum allergrössten Theil auskrystallisiren, filtrirt und presst.

Zur Darstellung von Deltapurpurin 5 B: (By.), (Lev.); Diaminroth B: (A.), By.), (L.); Rouge diamine B: (R. F.), wendet man nicht die gereinigte, sondern die rohe (Brönnersäure enthaltende) 2. Naphtylamin. 7. slfs. an und bekommt dadurch ein Gemenge der folgenden Substanzen, die sich neben einander im Diaminroth B befinden:

1) 2 Theile: n. 2. 7. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] n. 2. 6. N'aminslfs.. NH_2. ind. (eigentliches Diaminroth B),

2) 1 Theil: n. 2. 6. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] n. 2. 6. N'aminslfs.. NH_2. ind. (Benzopurpurin B),

3) 1 Theil: n. 2. 7. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] n. 2. 7. N'aminslfs.. NH_2. ind. (Diaminroth 3 B).

Das Diaminroth B wurde 1886 von Bayer und Duisberg erfunden. Es ist ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser lebhaft gelbroth löslich ist.

Aus der wässrigen Lösung scheidet Salzsäure einen braunen, Natronlauge einen rothen Niederschlag und Eisessig oder Magnesiumsulfat das Diaminroth 3 B ab. Durch verdünnte Essigsäure schlägt die Farbe nach braun hin um. Schwefelsäure giebt eine blaue Lösung, aus der sich beim Verdünnen braune Flocken abscheiden. Baumwolle, Leinen und Halbseide färbt man roth bei 80 bis 90° C. unter Zusatz von 5% Kernseife und 3% Krystallsoda; Halbwolle kochend heiss unter Zusatz von 3% Krystallsoda und 10% Glaubersalz. Die Färbungen sind empfindlich gegen Licht und Chlor. — Sch.-Jul. III. 205; Lehne Nr. 155; Handb. 598; Bayer und Duisberg, Ber. 20, 1430; Weinberg, Ber. 20, 2910, 3353; G. Schultz, Ber. 20, 3160; Schultz, Chem. II. 2, 314; Friedl. I. 480; Lefèvre 343; Hummel-Kn. 311; Engl. Pat. 5846/1886.

Nicht mehr im Handel ist das Deltapurpurin G, welches wie die R-Marke gewonnen wird, mit dem Unterschiede, dass man nicht Tolidin-, sondern Benzidintetrazoverbindung mit dem Gemenge von 2.6. und 2.7. Naphtylamin combinirt. Es besteht zum grössten Theil aus der Verbindung:

n.2.7.N'aminslfs..NH_2.ind. [azo-Benzidin-azo] n.2.7.N'aminslfs..NH_2.ind., färbt Baumwolle im Seifenbade roth und ist ein braunes, in heissem Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver; aus seiner Lösung fällt Salzsäure einen tiefbraunen, Essigsäure einen braunen, conc. Natronlauge einen ziegelrothen Niederschlag aus. Es löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe, beim Verdünnen: braune Fällung. — Sch.-Jul. I. 132; II. 164; Friedl. I. 480; Lehne Nr. 134; Lefèvre 283.

Pat. 42 273, (By.): Dritter Zusatz zu 39 925; vergl. dieses. — 43 100, (A.): Tetrazodiphenyl.o-dislfs. combinirt mit 2 Mol. 1.N'amin und 1.N'amin.4.slfs. — 43 196, (By.): 2 Mol. Alkyl.2.naphtylamin.7.slfs. + tetrazotirtes Benzidin, Tolidin, Dianisidin; patentirt worden ist nur das Zwischenproduct aus äquimolecularen Mengen, welches noch eine reactionsfähige Diazogruppe enthält. Vgl. Rosazurin G.

Pat. 43 204, (By.): Neuerung in dem V. z. D. v. blaurothen Azofarbstoffen aus Diamidodiphenoläthern, Diamidostilben und dessen Sulfosäuren. Dritter Zusatz zum Pat. 41 761 vom 21. Dec. 1886. Vom 7. Juni 1887; ausgelegt 11. Aug. 1887; ertheilt 14. März 1888.

Patentanspruch: V. z. D. von blaurothen, Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidodiphenoläther, Methyl-, Aethyl- oder Amyläther, des Diamidostilbens und der Diamidostilbendisulfosäure auf Methyl- oder Aethyl.2.naphtylaminsulfosäure.

Heliotrop B: (A.), (By.), (L.), ist das Natronsalz der Combination: n. Aethyl. 2. n'amin. 7. slfs.. NH. R [azo-Dianisidin-azo] n. Aethyl. 2. n'amin. 7. slfs.. NH. R.

Es wurde 1857 von Hassenkamp & Duisberg hergestellt und färbt Baumwolle, Leinen und Wolle rothviolett. Die Färbungen sind sehr lichtempfindlich, widerstehen dagegen gut gelindem Chloren (1 Theil Chlorkalk von 5⁰ B. und 30 Theile Wasser). Durch Kochen mit Kupfervitriol wird die rothviolette Färbung violett und sehr widerstandsfähig gegen Seifen. Wendet man an Stelle von Kupfervitriol Nickelsulfat oder Zinksulfat an, so wird derselbe Effect erzielt, die Farbe aber nicht verändert. Wollfärbungen werden durch diese Behandlung walkechter. H. ist ein braunes, in heissem Wasser fuchsinroth lösliches Pulver. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen rothvioletten Niederschlag, verdünnte Essigsäure macht sie rothviolett, Natronlauge verändert sie nicht. Schwefelsäure löst H. blau, beim Verdünnen entsteht ein blauvioletter Niederschlag.

Der Farbstoff wird folgendermaassen gewonnen:

Eine Diamidophenoläther enthaltende wässrige Lösung, deren Gehalt an Base durch Titration mit Nitrit bestimmt worden ist, wird unter Anwendung überschüssiger Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit bei 0^0 C. tetrazotirt. Die so gebildete Tetrazolösung lässt man unter gutem Rühren langsam zu einer wässrigen Lösung von Aethyl. 2. n'amin. sulfosaurem Natron laufen, der soviel Natriumacetat zugesetzt wird, dass alle Mineralsäure gebunden wird. 10 kg verbrauchtes Natriumnitrit entsprechen 40 kg des Componenten. Nach 12 stündigem Rühren erhitzt man langsam zum Kochen, wobei Metallgegenwart zu vermeiden ist, neutralisirt mit Alkali und fällt den dadurch in Lösung gegangenen Farbstoff mit Kochsalz aus. — Sch.-Jul. III. 232; Lehne Nr. 174; Handb. 627; Schultz, Chemie II. 2, 336; Friedl. II. 378; Engl. Pat. 17 083/1886; Lefèvre 309, 475, 476.

Pat. 43 524, (B.): V. z. D. v. rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen aus der Tetrazoverbindung der Orthodiamidodiphensäure. — Vom 28. October 1886 ab.

Patentanspruch: V. z. D. v. rothen, violetten und blauen Azofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit 2 Mol. 1. oder 2. Naphtylamin, der ein alkohollösliches Natronsalz liefernden Fraction der nach dem Verfahren des Pat. 20 760 dargestellten 2. Naphtylaminmonosulfosäure, der der Schaeffer'schen 2. Naphtolmonosulfosäure entsprechenden 2. Naphtylaminmonosulfosäure, der 1. Naphtol. 4. monoslfs. und der Schäffer'schen 2. Naphtolmonosulfosäure.

Nach folgender Methode erhält man die o-Diamidodiphensäure technisch

im grössten Maassstabe: Gleiche Gewichtstheile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge (40⁰ B.) und Wasser werden zum Sieden erhitzt, nach und nach eine der angewandten Menge Nitrobenzoësäure gleiche Quantität Zinkstaub zugesetzt und so lange weiter erhitzt, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung giebt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und 15 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die o-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab. Man filtrirt und reinigt durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure. 27,4 kg dieser Säure werden in 2000 l Wasser mit Hülfe von 8 kg Aetznatron gelöst. Um sie in die zur Tetrazotirung geeignete feine Form zu bringen, fällt man sie durch Zusatz von 20 kg Salzsäure (20^0 B.), verdünnt mit viel Wasser, aus und setzt nun unter guter Kühlung ca. 14 kg Nitrit als 20 % ige Lösung hinzu. Die zunächst blaue, dann rothbraune Flüssigkeit wird zum Schluss der Reaction hellgelb und ist nun geeignet zur Kuppelung mit den genannten Componenten. Eine technische Verwerthung hat keine dieser Combinationen gefunden. Am interessantesten ist die 1. Naphtyamincombination, da sie sich nach Bülow tetrazotiren und zu Disazofarbstoffen III. Ordnung combiniren lässt. Sie löst sich in sodaalkalischem, heissem Wasser auf und färbt vegetabilische Faser roth; beim Waschen wird die Färbung violett und beim Trocknen durch die Kohlensäure der Luft blau, welche Färbung man auch sofort erzeugen kann, wenn man den gefärbten Stoff in eine ganz schwache Essigsäure bringt. Diese blauen Färbungen zeichnen sich durch eine bei substantiven Farbstoffen höchst bemerkenswerthe und seltene Lichtechtheit aus.

Pat. 44 089, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel: Umwandlung des Farbstoffes: n. 1. 4. Naphtylaminsulfosäure. NH_2. ind. [azo-m-Diamidodiphensäure-azo] n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. in den entsprechenden Naphtolfarbstoff durch Diazotirung (!!) und Kochen der entstandenen Tetrazodisazoverbindung mit verdünnten Säuren (S. 425). — 46 134, (C.): Tetrazooxydiphenyl oder Tetrazooxyphenyltolyl + 2 Mol. 1. oder 2. Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren (S. 426). — 46 711, (C.): Tetrazodiphenyl und 2 Mol. 2. Naphtylamindeltadisulfosäure.

Pat. 48 074, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (eingereicht von L. Casella & Co.): V. z. D. v. Farbstoffen aus der nach dem Verfahren des Pat. 43 740 dargestellten F-Naphtylaminmonosulfosäure. — Vom 22. Sept. 1896 ab; ausgelegt den 28. Februar 1889; ertheilt den 12. Juni 1889.

Patentanspruch: V. z. D. eines rothen Farbstoffes durch Combination von 1 Aequivalent Tetrazoditolyl mit 2 Aequivalenten der nach Patent 43 740 erhaltenen Naphtylaminsulfosäure F analog der durch Patentanspruch 3. des Pat. 28 753 geschützten Combination von Tetrazodiphenyl mit gewissen Naphtylaminsulfosäuren.

Deltapurpurin 7 B: (A.), (By.), (L.), (Lev.), Diaminroth 3B: (A.), (By.), Rouge Diamine 3 By: (R. F.) ist das 1886 von Weinberg erfundene Natriumsalz der nach Pat. 48 074 dargestellten Combination: n. 2 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Tolidin-azo] n . 2 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. Nach Angabe der Patentbeschreibung soll die Combination des Tetrazoditolyls mit 2 Mol. 2 . 7 . Naphtylaminsulfosäure in alkalischer Lösung erfolgen. Das ist indessen nicht empfehlenswerth, sondern man legt im Interesse der Reinheit des zu fabricirenden Farbstoffes in essigsaurer Lösung zusammen und muss unbedingt so lange rühren lassen, bis nach dem schnellen Aufkochen einer Probe Stickstoffentwicklung nicht mehr bemerkbar ist. Dann erhitzt man das Ganze auf etwa 80° C., macht mit calc. Soda schwach alkalisch und salzt aus. Der Farbstoff dient zum Rothfärben von Baumwolle und Leinen im alkalischen und von Wolle im neutralen Bade. Seide und Halbseide färbt man kochend heiss unter Zusatz von 3 % Krystallsoda und 5 % Kernseife aus. Die Färbungen sind wenig licht- und chlorecht. — Diaminroth 3 B ist ein braunrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen braunen, Essigsäure einen braunvioletten, und Natronlauge einen rothen Niederschlag aus. Sein rothes Magnesiumsalz ist in reinem Wasser schwer, in salzhaltigem so gut wie unlöslich. Conc. Schwefelsäure löst D. mit blauer Farbe, Wasserzusatz erzeugt gelbbraune Fällung. — Sch.-Jul. III. 206; Lehne Nr. 163; Handb. 598; Friedl. II. 381; Hummel-Kn. 311; Schultz, Chem. 1166; Schultz, Ber. 20, 3160; Lefèvre 335; Engl. Pat. 4846/1886; 12 908/1886.

Pat. 51 497, (By.): Einwirkung der Tetrazodiphenyldisulfosäure auf 2 Mol. Monoäthyl, -methyl, -benzyl . 2 . naphtylamin, o- und p-Tolyl . bez. Xylyl . 2 . naphtylamin. Die Farbstoffe sollen violett bis blau färben und geeignet sein zum Tingiren von Wolle, Seide und Baumwolle. — 51 570, (By.): Combination der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd mit 2 Mol. 1 . und 2 . Naphtylamin, 1 . 5 . und 2 . 7 . Naphtylaminmonosulfosäure, 1 . Naphtylamin . 4 . 6 . und 4 . 7 . disulfosäure und 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . disulfosäure.

Pat. 52 596, (B.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim. Vom 13. Dec. 1889 ab; ausgelegt 17. Febr. 1890; ertheilt 28. Mai 1890.

Patentansprüche: 1. V. z. D. der nachfolgenden, symmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

1. Ketoxim<Naphthionsäure / Naphthionsäure; blaustichig amaranth,

2. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-slfs. (Brönner) / β-Naphtylamin-β-slfs. (Brönner); gelbstichig amaranth,

3. Ketoxim<β-Naphtylamin-δ-slfs. / β-Naphtylamin-δ-slfs.; amaranth,

4. Ketoxim<Salicylsäure / Salicylsäure; orangegelb,

darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims mit je 2 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure oder Salicylsäure combinirt.

2. V. z. D. der nachfolgenden unsymmetrischen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

5. Ketoxim<Naphthionsäure / β-Naphtylamin-β-slfs.; amaranth,

6. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-slfs. / Resorcin; rothbraun,

7. Ketoxim<β-Naphtylamin-β-slfs. / m-Phenylendiamin; rothbraun,

8. Ketoxim<α_1-Naphtol-α_2-slfs. / Naphthionsäure; braunviolett,

9. Ketoxim<α_1-Naphtol-α_2-slfs. / m-Phenylendiamin; violettbraun,

darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims zunächst mit je 1 Mol. Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-sulfosäure oder α-Naphtol-α-sulfosäure (Névile-Winther) vereinigt und die so entstandenen Producte dann auf ein zweites Molecül von Naphthionsäure oder β-Naphtylamin-β-sulfosäure, Resorcin oder m-Phenylendiamin einwirken lässt.

Eine Zeit lang kam die von P. Julius 1889 erfundene Combination: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Diamidodiphenylenketoxim-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. in den Handel als substantiver, bordeauxroth (amaranth) färbender Farbstoff (Baumwollbordeaux). — Zur Darstellung des „Ketoxims" verfährt man folgendermaassen:

10,5 kg Diamidodiphenylenketon (Annalen 203, 103) werden in 17,5 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,108) und 800 l heissen Wassers gelöst.

Diese Lösung mischt man mit einer conc. wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. Man erhitzt auf 60—70° C. und fügt dann allmählich 23 l Natronlauge (40° B.) hinzu. Es entsteht hierbei zunächst ein Niederschlag der Ketonbase, der sich indessen bald wieder zu lösen beginnt. Man steigert später die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt und kocht dann so lange, bis die Base ganz oder bis auf einen geringen Rest in Lösung gegangen ist. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt Salzsäure beim Neutralisiren das gebildete Ketoxim aus. Die Base wird gewaschen und zweckmässig in Teigform zur Anwendung gebracht.

Von dieser Paste wird soviel, als einem Trockengehalt von 22,5 kg Diamidodiphenylenketoxim entspricht, unter Zusatz von 48 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,175) in 800 l Wasser gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit einer 25 %igen Lösung von ca. 14 kg Natriumnitrit versetzt. Die Tetrazolösung, welche keinen bemerkenswerthen Nitritüberschuss enthalten soll, lässt man einlaufen in eine Lösung von 65 kg Naphthionat und 40 kg krystallisirtem Natriumacetat in 800 l Wasser. Nach dreitägigem Rühren macht man schwach alkalisch, kocht auf und salzt den Farbstoff aus. — Er ist ein rothbraunes, in Wasser blauroth lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in seiner wässrigen Lösung einen dunkelblauen, Natronlauge einen blaurothen Niederschlag. Conc. Schwefelsäure löst B. blau, beim Verdünnen entsteht blaue Fällung. — Sch.-Jul. II. 185; Lefèvre 361; Franz. Pat. 202 804; Engl. Pat. 20 668/1889.

Pat. 53 986, (A.): Tetrazophenyltolyl gekuppelt mit 2 Mol. 1.4., 1.5., 1.7. und 2.6. N'aminmonoslfs., 1. Naphtylamindeltadisulfosäure (Pat. 40571), oder 2. Naphtylamin. 3.6. disulfosäure. Vergl. n. NH_2 (aa) n'. NH_2. Fbst. — 54 154, (By.): Diamidotoluylenoxyd combinirt mit 2 Mol. 1. Naphtylamin, 1.4. oder 2.7. Naphtylaminmonosulfosäure, 1. Naphtylamin. 4.6. oder 7. disulfosäure oder 2. Naphtylamin. 3.6. disulfosäure.

Pat. 54 599, (B.): V. z. D. v. rothen, substantiven Farbstoffen aus o-m-Tolidin und Mono-m-methylbenzidin. Vom 22. März 1889 ab; ausgelegt 1. Aug. 1889; ertheilt 29. Oct. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. rother, substantiver Azofarbstoffe, indem nach dem durch Pat. 28 753 (S. 439) geschützten Verfahren: 1. die Tetrazoverbindung des o-m-Tolidins mit 2 Mol. Naphthionsäure,

2. die Tetrazoverbindung des Mono-m-Methylbenzidins mit 2 Mol. Naphthionsäure combinirt wird.

Eine technische Verwerthung hat das Mono-m-methylbenzidin bis dahin nicht erfahren; dagegen war längere Zeit die im Anspruch 1 des obigen Patentes genannte Combination als B a u m w o l l r o t h im Handel.

Das dem Farbstoff zu Grunde liegende o-m-Tolidin ist von G. Körner 1889 nach folgendem Verfahren hergestellt worden: Eine abgekühlte Mischung von 11,5 kg o-Toluidin und 42,5 kg Salzsäure (25 %) wird mit 20 kg Eis versetzt und unter Kühlung mit einer Lösung von 7,8 kg Natriumnitrit (96 %) in 20 kg Wasser diazotirt. Die Diazotoluolchloridlösung trägt man in 60 kg o-Toluidin ein und rührt 12 Stunden, bez. so lange, bis eine Probe, mit Salzsäureüberschuss erhitzt, keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt. Den o-Toluidinüberschuss treibt man mit Dampf ab. Das entstandene [b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin. NH_2. db bildet eine braune, krystallinische Masse. 10,66 kg des Rohproductes werden in 100 kg Spiritus (95 %) gelöst und unter Kühlung und gutem Rühren mit 12,5 kg Schwefelsäure versetzt. Zu dem auf 0° C. abgekühlten Brei giebt man eine Lösung von 3,4 kg Natriumnitrit (96 %) in 4,5 kg Wasser. Man lässt einige Stunden rühren und erhitzt dann schnell am Rückflusskühler zum Sieden bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Dann destillirt man den Alkohol ab, extrahirt den Rückstand mit Ligroïn und reinigt nach dem Verjagen des Ligroïns durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Durch Waschen des Destillates mit verdünnter Salzsäure werden kleine Mengen primärer Basen entfernt, und es hinterbleibt das [b. o-Toluidin-azo] b. Toluol als orangerothes Oel. 10 kg desselben werden in 20 kg Spiritus (95 %) unter Erwärmen am Rückflusskühler gelöst, und die warme Lösung in eine Lösung von 26 kg Zinnchlorür ($SnCl_2$ + 2 aq) in 60 k Salzsäure (25 %) allmählich eingetragen. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Mischung durch Ausscheidung von Krystallen des entstandenen m-Methylbenzidinchlorhydrats eine weisse Farbe angenommen hat. Man kühlt ab, wäscht die Zinnlösung durch Salzsäure (25 %) aus und presst. Den Presskuchen löst man in 60 kg warmen Wassers, entzinnt durch Zinkblech und fällt das krystallinische Sulfat des o-m-Tolidins durch eine Lösung von 20 kg Glaubersalz in 40 l Wasser aus.

Baumwollroth: (B.) ist das 1889 von Gust. Körner hergestellte Natronsalz der Combination: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-o-m-Tolidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. Zu seiner Darstellung verfährt man wie folgt: 10 kg o-m-Tolidin werden mit 18,5 kg Salzsäure (25 %), 300 kg Wasser und 100 kg Eis angerührt und mit einer Lösung von 4,5 kg Natriumnitrit (96 %) in 9 kg Wasser diazotirt. Nach zweistündigem Rühren bei 0° C. lässt man die Tetrazoflüssigkeit in eine auf 0° C. abgekühlte Lösung von 22,6 kg krystallisirtem Naphthionat und 20 kg krystallisirtem Natriumacetat in 450 l Wasser einlaufen. Nach einigen Stunden fügt man 9 kg calc. Soda hinzu. Nach 3—4tägigem Rühren ist die Farbstoffbildung

vollendet. Der Sodazusatz ist nicht unbedingt nothwendig, die Kuppelung vollzieht sich auch in essigsaurer Lösung, nur muss man dann meist noch etwas länger rühren lassen. — Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade lebhaft scharlachroth, eine Nüance, die man mit den sonst bekannten, substantiven Farbstoffen ohne Gelbzusatz nicht herstellen kann. Die Färbungen sind aber, ähnlich denjenigen der Congos, sehr säureempfindlich und wenig lichtecht. B. wird nicht mehr fabricirt. Es stellt ein rothes Pulver dar, aus dessen rother, wässriger Lösung Salzsäure einen dunkelblauen Niederschlag abscheidet, während Natronlauge die Lösung nicht verändert. In conc. Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine blaue Fällung. — Sch.-Jul. II. 186; Friedl. II. 435; Lefèvre 333; Amer. Pat. 429 350; Engl. Pat. 13 558/1889.

Pat. 61 053, (B.): V. z. D. eines Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. Diamidophenoxylessigsäure mit 2 Mol. 2.6. Naphtylaminsulfosäure combinirt (S. 429). — 65 262, (By.): p-Diamine in Combination mit 2 Mol. 1.3., 1.6. oder 1.7. Naphtylaminsulfosäuren. — 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Farbstoffen auf der Faser, indem man mit solchen (aa) Disazofarbstoffen als „Zwischenkörpern" vorfärbt, welche nach der Kuppelung in den beiden Componenten noch zwei diazotirbare Amidogruppen enthalten, z. B.: n. 1.7. Naphtylaminslfs. . NH_2 . db [azo-Benzidin-azo] n. 1.7. Naphtylaminslfs. . NH_2 . db, dann tetrazotirt und combinirt. — 68 171, (C.): Erzeugung von schwarzen Farbstoffen auf der Faser, unter Verwendung der Combinationen aus der Tetrazoverbindung von Benzidin- und Tolidinsulfondisulfosäuren und 2 Mol. 1. Naphtylamin (S. 408). — 70 349, (By.): Benzidinsulfondisulfosäure plus 2 Mol. Phenylnaphtylaminsulfosäuren ergiebt roth- bis blaufärbende substantive Farbstoffe. — 71 015, (By.): Polyazofarbstoffe auf der Faser erzeugt. — 71 158, (By.): Farbstoffe aus p-Tolylnaphtylaminsulfosäuren. — 71 168, (By.): Tetrazoverbindungen combinirt mit o-Tolylnaphtylaminsulfosäuren.

Pat. 74 726, (By.): Darstellung von Polyazofarbstoffen auf der Faser.

Pat. 74 775, Kinzelberger & Co. in Prag: V. z. D. v. einfachen und gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphtylglycin als Componente enthalten. Vom 8. Dec. 1891 ab; ausgelegt 10. Nov. 1892; ertheilt 21. März 1894; erloschen April 1895.

Patentanspruch: V. z. D. v. einfachen oder gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphtylglycin als Componente enthalten, darin bestehend, dass entweder

a) 2 Mol. α-Naphtylglycin mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin gemäss Pat. 28 753 (S. 439) oder von Dianisidin gemäss Pat. 38 802

(S. 421) oder von Benzidinsulfon- bez. Benzidinmono- oder -disulfosäure bez. Benzidinsulfondisulfosäure gemäss Pat. 27 954 (S. 437) oder

b) 2 Mol. β-Naphtylglycin mit 1 Mol. Benzidinmonosulfosäure gemäss Pat. 38 664 (S. 443) oder

c) 1 Mol. α- oder β-Naphtylglycin zunächst mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin bez. Tolidin gemäss Pat. 39 096 oder von Dianisidin gemäss Pat. 40 247 und die so entstehenden Zwischenkörper alsdann mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$- oder $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminsulfosäure oder mit $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure gepaart werden. —

Naphtylglycine sind noch nicht zur Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen angewandt worden; man kann sie mit Erfolg an Stelle der Naphtylaminsulfosäuren benutzen und ebenso wie mit diesen ungemischte und gemischte Azocombinationen herstellen. Indessen unterscheiden sich die 1. Naphtylglycinverbindungen wesentlich von den 2. Verbindungen. Während z. B. 1. Naphtylglycin mit Tetrazodiphenyl einen leichtlöslichen, blaurothen Farbstoff liefert, erhält man mit 2. Glycin einen in Wasser unlöslichen. Ist in einem Disazofarbstoff ausser der 2. Glycingruppe nur eine Sulfogruppe vorhanden, so zeigt er schon eine mässige Löslichkeit, zwei Glycin- und eine Sulfogruppe erhöhen aber das Lösungsvermögen schon so weit, dass es direct nach dieser Richtung hin mit denjenigen Congofarbstoffen verglichen werden kann, welche zwei Sulfogruppen enthalten. Während also die 1. Glycingruppe der Sulfosäuregruppe gleichwerthig löslich machend wirkt, leistet die 2. Glycingruppe diesbezüglich nur etwa die Hälfte. Die 1. Glycinfarbstoffe zeigen die Säureempfindlichkeit der 1. N'amincombinationen, während die 2. Glycinfarbstoffe den 2. Naphtylaminazoverbindungen ähneln.

G l y c i n c o r i n t h: (Kinzelberger & Co. in Prag) ist das Natriumsalz der Verbindung: n. 1. Naphtylglycin. NH. CH_2. COOH [azo-Benzidin-azo] n. 1. Naphtylglycin (NH. CH_2. COOH). Es wird dargestellt, indem man die aus 18,4 kg Benzidin erhaltene Tetrazolösung in s o d a a l k a l i s c h e r Lösung mit 40,2 kg 1. Naphtylglycin vereinigt. Eine Diazoamidoverbindung bildet sich nicht; denn bereits nach wenigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Der gepresste und getrocknete Farbstoff ist ein braunes, in Wasser gelbroth lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten, Essigsäure einen braunen und conc. Natronlauge einen rothen Niederschlag. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. Ungebeizte Baumwolle wird im alkalischen Bade blauroth angefärbt. — Sch.-Jul. III. 176.

Glycinblau: (Kinzelberger & Co. in Prag) ist das Natriumsalz des Disazofarbstoffes: n. 1. Naphtylglycin. NH. CH_2. COOH [azo-Benzidinsulfon-azo] n. 1. Naphtylglycin (NH. CH_2. COOH). Zu seiner Darstellung verwendet man 24,6 kg Benzidinsulfon und verfährt im Uebrigen wie beim Glycin-corinth. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, aus dessen blaurother, wässriger Lösung Salz- oder Essigsäure rothbraune Niederschläge fällen, während verdünnte Natronlauge nur Röthung erzeugt. Auffallenderweise färbt die Combination ungebeizte Baumwolle in der Nüance des Azoblau. — Sch.-Jul. III. 199.

Pat. 79 780, (A.): V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure. 11. Febr. 1894; 13. Febr. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen von p-Diaminen in saurer oder alkalischer Lösung mit 2 Mol. derjenigen $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure combinirt, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch Sulfuriren des $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalins erhaltene Dioxynaphtalindisulfosäure entsteht.

2. Ausführungsformen des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin mit 2 Mol. $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

Die Farbstoffe, welche die genannte 2.7. Diamidonaphtalindisulfosäure als Componente enthalten, unterscheiden sich vortheilhaft von den entsprechenden Combinationen des Pat. 64 602. Sie färben Baumwolle und Wolle alkali- und säureecht und lassen sich auf der Faser diazotiren. Durch darauf folgendes Verkochen können sehr haltbare braune bis graue Färbungen erzeugt werden. Andererseits liefern die auf der Faser diazotirten Farbstoffe beim Entwickeln mit Aminen und Phenolen tief dunkle Nüancen, welche sich gleichfalls durch Echtheit auszeichnen, so z. B. die kastanienbraune Färbung, welche beim Passiren durch eine m-Toluylendiaminlösung gewonnen wird:

Benzidin	combinirt mit 2 Mol. 2.7. Diamidonaphtalindisulfosr. erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sowie auf Wolle im neutr. oder sauren Bade	roth
Tolidin		gelbroth
Dianisidin		blauroth

Pat. 84 893, (B.): V. z. D. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen (vergl. S. 433):

Beispiel: 1. Darstellung eines rothen, substantiven Farbstoffes aus [b. Anilin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind.;

3,59 Theile [b. Anilin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. werden, fein vertheilt, in 30 Theile Schwefelsäure 66° B. eingerührt und, nach vollständiger Lösung, mit 2,0 Theilen Braunstein von 50 % Gehalt versetzt. Durch gute Aussenkühlung sorgt man, dass die Temperatur 20 bis 25° C. nicht übersteigt. Nach 2 Stunden ist die rothe Lösungsfarbe in Blauviolett bis Blau übergegangen; man giesst auf Eis, wobei der rohe Benzidinfarbstoff abgeschieden wird, den man dann auf gewöhnliche Weise reinigt. Eine zu lange oder zu energische Einwirkung des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, da der gebildete (aa) Disazofarbstoff sonst leicht weiter verändert wird. An Stelle von Braunstein lässt sich auch Bleisuperoxyl oder Ammoniumpersulfat verwenden. Der erhaltene Farbstoff stimmt mit „Congo" überein. — 87 976, (B.): Zusatz zum vorhergehenden Patent. Man vergl. die Tabelle des entsprechenden Patentes bei den N. NH_2. OH (aa) n. NH_2. OH. Fbst. S. 475.

Pat. 88 597, (B.): V. z. D. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen. Vierter Zusatz zum Pat. 84 893 (S. 433 und 459) vom 27. März 1895; 17. Juli 1895; 22. Sept. 1896.

Patentanspruch: Die Ausführung des durch Patentanspruch 1 und 3 des Hauptpatentes, sowie durch die Ansprüche der Zusatzpatente 87 976, 88 595 und 88 596 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe unter Anwendung von Elektricität als Oxydationsmittel in concentrirter Schwefelsäure.

Das elektrolytische Verfahren zur Darstellung von Benzidindisazofarbstoffen hat vor demjenigen der genannten Haupt- und Zusatzpatente den Vortheil, dass eine Entfernung von Salzen, welche durch die Oxydation in die Reactionsflüssigkeit eingeführt worden sind, z. B. Mangansalze, nicht erforderlich ist. Dadurch wird die Aufarbeitung vereinfacht.

Beispiel: 50 Theile [b. o-Toluidin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. werden in 750 Theilen conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in eine Thonzelle gebracht, in welcher sich eine als positiver Pol dienende Platinelektrode befindet. Die Thonzelle steht ihrerseits in einem Gefäss, welches mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist und die negative Elektrode enthält. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von 5 bis 6 Volt und einer Stromdichte von etwa 4 Ampère pro Quadratdecimeter vorgenommen und bis zu der im Hauptpatent angegebenen Endreaction fortgeführt. Man giesst alsdann das Reactionsgemisch auf Eis, filtrirt, wäscht und führt in das Natronsalz über.

In ganz analoger Weise gestaltet sich die elektrolytische Oxydation anderer Azofarbstoffe oder Farbstoffgemische.

Pat. 93 595, (K.): Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Dianisidin und 2 Mol. 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. Man erhält die letztere bemerkenswerther Weise durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf die 1 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. Freund. Die Disazofarbstoffe lassen sich auf der Faser diazotiren und mit geeigneten Componenten weiter zu dunklen Nüancen kuppeln.

Versagt wurden die Patentanmeldungen C. 3949: Friedl. III. 685: V. z. D. v. Polyazofarbstoffen, welche 1 . 6 . oder 1 . 7 . Naphtylaminslfs. enthalten. — C. 4045: Friedl. III. 686: V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Nitro . 2 . 6 . naphtylaminslfs. — E. 1843: Friedl. I. 494: Darstellung von Farbstoffen aus Bibrom-, Bichlor-, Tetrabrom- und Tetrachlorbenzidin (?). —

III. Art: n . NH_2 . OH (aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 92).

Pat. 53 799, (By.): Vom 1. April 1890 ab. Die Combinationen aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Dianisidins mit alkalischen Lösungen von 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. besitzen die Eigenschaft, sich tetrazotiren und nochmals kuppeln zu lassen. Man gelangt so zu Disazofarbstoffen III. Ordnung. S. diese. —

Pat. 54 662, (B.): V. z. D. blauer, substantiver Baumwollfarbstoffe mittelst Benzoylamidonaphtolsulfosäure. Vom 8. Mai 1890 ab; ausgelegt 16. Juni 1890; ertheilt 29. Okt. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. blauer, substantiver Baumwollfarbstoffe durch Combination der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure oder der in der Patentschrift 44 779 beschriebenen Benzidinmonosulfosäure mit der Benzoylverbindung derjenigen 1 . 8 . Amidonaphtolmonosulfosäure, welche man erhält, wenn man auf das aus 1 . 8 . Naphtylaminsulfosäure (Erdmann, Ann. 247, S. 318, und Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3161) durch Verschmelzen mit Aetzalkalien entstehende 1 . 8 . Amidonaphtol concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, bis eine Probe, mit Soda übersättigt, sich vollkommen löst.

Naphtylblau 2 B: (B.) ist die nach dem Verfahren dieses Patentes von Schraube & Romig hergestellte Combination:

auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. . NH . R . OH [azo-o-Diamidodiphensäure-azo]
auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. . OH . NH . R.

Die zur Kuppelung verwandte Benzoyl . 1 . 8 . amidon'ol . 5 . slfs. erhält man folgendermaassen: Durch Verschmelzen der 1 . 8 . Naphtylaminsulfosäure mit der 3fachen Menge Kali und etwas Wasser, bei Temperaturen von 200 bis 210° C., erhält man das 1 . 8 . Amidonaphtol, und

zwar erhitzt man so lange, bis eine Probe der Schmelze, in der 10fachen Menge verdünnter Salzsäure kochend gelöst und filtrirt, beim Erkalten keine 1.8. Naphtylaminsulfosäure mehr abscheidet. Die Ausfällung des Amidonaphtols der in Salzsäure gelösten Schmelze wird durch Glaubersalz bewirkt; die Abscheidung besteht aus dem schwerlöslichen Amidon'olsulfat. Man sulfurirt es durch Behandlung mit der 4fachen Menge Schwefelsäure bei 15 bis 20° C. Die Sulfurirung ist beendet, wenn eine durch Wasser gefällte, abfiltrirte und angeschlämmte Probe sich leicht und glatt in verdünnter Sodalauge löst. Die 1.8. Amidon'ol. 5. slfs. lässt sich durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder durch Ausfällen aus seiner alkalischen Lösung reinigen. Die Benzoylirung geschieht nach der Schotten-Baumann'schen Methode: durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung der Sulfosäure. Man scheidet das Benzoylirungsproduct durch Ansäuern mit Salzsäure und Kochsalzzusatz ab und verwendet es in noch feuchtem Zustande. — Darstellung der Tetrazoverbindung: 35 kg o-Diamidodiphensäurechlorhydrat werden mit 100 l Wasser bis zur Bildung einer gleichförmigen Masse erwärmt. Nach dem Abkühlen giebt man 58 kg Salzsäure (25 % HCl) hinzu und diazotirt nach Zusatz von 50 kg Eis mit einer Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 40 l Wasser. Nach mehrstündigem Rühren wird die zum grössten Theil krystallinisch ausgeschiedene Tetrazoverbindung in eine titrirte Lösung von 80 kg Benzoyl. 1.8. amidon'ol. 5. slfs. und 80 kg calcinirter Soda in 2500 l Wasser, eingetragen. Nach zweitägigem Rühren fällt man den entstandenen Farbstoff durch Zusatz von 1500 l gesättigter Kochsalzlösung, kocht auf und filtrirt heiss. Der auf dem Filter bleibende Farbstoff wird gepresst und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man ihn nochmals in Wasser lösen und mit 1/2 Vol. gesättigter Kochsalzlösung fällen. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade reinblau. N. ist ein dunkelblaues, in Wasser blau lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauvioletten Niederschlag, Natronlauge färbt sie blauroth. Schwefelsäure löst es reinblau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. — Sch.-Jul. III. 257; Lefèvre 305; Engl. Pat. 9676/1890.

Pat. 55 648, (C.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Tetrazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure. Vom 13. Oct. 1889 ab; ausgelegt 5. Juni 1890; ertheilt 14. Jan. 1891.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von schwarzen Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aquivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit 1 Aequivalent der Tetrazoverbindungen von folgenden Para-

diaminen: Benzidin, o-Tolidin, o-Methylbenzidin, Dianisidin, Diamidostilben, Diamidoäthoxydiphenyl.

2. V. z. D. von violetten Disazofarbstoffen durch Combination von 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolsulfosäure in neutraler oder schwach saurer Lösung mit 1 Aequivalent der in 1. bezeichneten Tetrazoverbindungen.

Ausser den im Patentanspruch genannten ungemischten (aa) Disazofarbstoffen ist in der Patentbeschreibung angedeutet, dass die Tetrazoverbindungen der p-Diamine sich auch mit der 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. zu Zwischenkörpern vereinigen lassen, welche sich in bekannter Weise mit Aminen und Phenolen zu gemischten Disazofarbstoffen verbinden. Die sämmtlichen Derivate, sowohl die ungemischten, als auch die gemischten (aa) Disazofarbstoffe, zeigen eine ganz besonders grosse Affinität zur Baumwollfaser; sie sind fast durchgängig echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat, und der einmal fixirte Farbstoff wird durch Waschen oder Walken kaum verändert. Während im Allgemeinen die Naphtolsulfosäuren violette bis blaue, die Naphtylaminsulfosäuren rothe (aa) Disazofarbstoffe liefern, erhält man bei der alkalischen Combination von p-Diaminen mit Amidonaphtolsulfosäuren tiefschwarze, bei neutraler oder saurer Kuppelung meist violettrothe Farbstoffe, die auch noch beständig gegen Säuren sind.

Die Nüancen, der auf diese Weise gebildeten Farbstoffe sind die folgenden:

Tetrazotirte Diamine	alkalisch combinirt	sauer combinirt
Benzidin	schwarz	rothviolett
Tolidin	blauschwarz	desgl.
o-Methylbenzidin	violettschwarz	desgl.
Diamidoäthoxydiphenyl	schwarzblau	violett
Dianisidin	desgl.	desgl.
Diamidostilben	schwarz	rothviolett

Die bekanntesten der hierher gehörenden Farbstoffe sind: Diaminschwarz RO, Diaminblauschwarz und Diaminviolett.

Diaminschwarz RO, Noir diamine RO: (M. L.), (C.) ist das Natronsalz der Combination: auxo. n . 1 . 7 . Naphtolamido . 3 . slfs. . NH_2 . OH . db [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 1 . 7 . Naphtolamido . 3 . slfs. OH . NH_2 . db 1889 von Gans hergestellt durch alkalische Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure. Der sich abscheidende (aa) Disazofarbstoff wird nach mehrstündigem Rühren filtrirt und getrocknet. Er färbt

ungebeizte Baumwolle grauviolett bis intensiv schwarz, wenn man dem Färbebad 5 % Soda und 15 % Glaubersalz zufügt. D. besitzt die hervorragende Eigenschaft, sich auf der Faser leicht diazotiren und weiter zu äusserst echten und werthvollen Färbungen kuppeln zu lassen. Dieses Verfahren ist den Elberfelder Farbenfabriken durch Pat. 53 799 geschützt worden. — Die Färbungen lassen sich mit Zinkstaub und Natriumbisulfit oder essigsaurem Zinnoxydul ätzen; man macht in der Zeugdruckerei ausgedehnten Gebrauch von dieser Eigenschaft. — Diaminschwarz R O ist ein in Wasser violettschwarz löslicher Farbstoff. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten Niederschlag, während Natronlauge sie violett färbt. Schwefelsäure löst den Farbstoff blau, beim Verdünnen bildet sich ein rothblauer Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 187; Lehne Nr. 144; Handb. 635; Friedl. II. 398; Hummel-Kn. 313; Lefèvre 277; Engl. Pat. 16 699/89.

Mit dem vorhergehenden Farbstoff isomer ist das

Diaminviolett N: (C.); Violet Diamine N: (M. Ly.), dargestellt von Gans 1889 durch saure Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure:

auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . ind. [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . ind.

Der Farbstoff findet Anwendung zum Färben von Baumwolle und Leinen, die Färbungen stehen indessen in Bezug auf Echtheit weit hinter den mit R O erzeugten zurück. Er ist ein schwarzbraunes, in Wasser rothviolett lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violettschwarzen Niederschlag; Natronlaugezusatz verändert sie nicht. Schwefelsäure löst D. grünblau, beim Verdünnen entsteht eine rothviolette Fällung. — Sch.-Jul. III. 180; Lehne Nr. 146; Handb. 627; Friedl. II. 398; Hummel-Kn. 313; Lefèvre 277; Engl. Pat. 16 699/89.

Ein Homologes der beiden vorhergehenden Farbstoffe ist das

Diaminschwarz BO: (C); Noir diamine B: (M. Ly.), ebenfalls 1889 von Gans erfunden. Es ist das Natriumsalz der in alkalischer Lösung gewonnenen Combination:

auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db [azo-Aethoxybenzidin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH . NH_2 . db.

Der Farbstoff wird hauptsächlich zum Färben von Baumwolle und Leinen verwandt. Seine sehr beständigen Färbungen lassen sich, wie diejenigen von R O, auf der Faser diazotiren und dann combiniren, wodurch sehr tiefdunkle Nüancen erzeugt werden können. — D. ist ein schwarzes, in Wasser blauschwarz lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus der wässrigen

Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge verändert sie nicht. Conc. Schwefelsäure giebt eine schwarzblaue Lösung, Verdünnung mit Wasser erzeugt eine rothviolette Fällung. — Sch.-Jul. III. 229; Lehne Nr. 170; Handb. 635; Friedl. II. 398 (Diaminblauschwarz); Lefèvre 297; Nietzki 73 (Diaminschwarz R!); Kertesz, Chem. Zeitung 15, 701; Amer. Pat. 442 369; Engl. Pat. 16 699/89.

Pat. 57 327, Kl. 22, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. — Vom 17. Jan. 1893 ab; ausgelegt 22. Jan. 1894; ertheilt 18. April 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs., darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von Diamidocarbazol (Pat. 46 438, S. 412), Diamidodiphenylenketoxim (Pat. 52 596, S. 453 und 57 394), Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren.

Ausser den bekannten, zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe besonders geeigneten Amidonaphtolslfs. ist auch die neue 1.5. Amidon'ol. 7. slfs., erhalten durch Verschmelzen der 1. Amidonaphtalin. 5. 7. dislfs. des Pat. 73 276, von grosser technischer Bedeutung; denn die mit ihrer Hülfe hergestellten Disazocombinationen zeichnen sich aus durch ihre schönen violetten bis grünblauen Nüancen, durch grosse Färbekraft, vortreffliche Wasch- und Lichtechtheit und gute Säurebeständigkeit. Sie besitzen ausserdem die Fähigkeit, sich nach Art der Primulin- und Diaminschwarzfarbstoffe auf der Faser diazotiren und zu braun- bis violettschwarzen Nüancen weiter combiniren zu lassen, deren Echtheit den höchsten Anforderungen Genüge leistet.

Beispiel: Herstellung der von Julius und Bernthsen erfundenen Combination:

auxo. n. 1. 5. Amido'nol. 7. slfs.. NH_2. OH. db [azo-Diamidocarbazol-azo]
auxo. n. 1. 5. Amidon'ol. 7. slfs.. OH. NH_2. db.

14,7 kg Diamidocarbazolsulfat, in Form einer 30 %igen Paste werden mit 100 kg Eis und 57 kg Salzsäure, spec. Gew. 1,15 vermischt und mittelst 7 kg Nitrit tetrazotirt. Die Tetrazoflüssigkeit lässt man einlaufen in eine titrirte Lösung von 24 kg 1.5. Amidon'ol. 5. slfs., 39 kg Natronlauge 40° B. und 35 kg calcinirter Soda in 3000 l Wasser. Nach mehrstündigem Rühren kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff ist ein dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit stumpfvioletter Farbe löst. Salzsäurezusatz erzeugt eine dunkle Fällung, Natronlauge

macht die Lösung schwärzlichroth. In conc. Schwefelsäure ist die Combination blau löslich, beim Verdünnen entsteht eine rothviolette Fällung; Nitritzusatz führt sie in eine Tetrazo(?)verbindung über. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauviolett. — Friedl. III. 690; Engl. Pat. 2370/1883; Franz. Pat. 229 263.

Pat. 57 394, (B.): Diamidodiphenylenketoxim plus 2 Mol. 1.8. Benzoylamidonaphtol. 5. slfs. — 58 306, (C.): Tetrazodiphenyl und -ditolyl gekuppelt mit 2 Mol. 1.2. Amidonaphtoläther. 6. slfs. und Tetrazodiphenyl-o-dislfs. mit 2 Mol. 1.2. Amidonaphtoläther. Die Farbstoffe dienen zur Darstellung von Disazofarbstoffen III. Ordnung; vergl. auch ((n) auxo. n) n. OH. Farbst. (S. 378). — 58 352, (C.): Combination der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenol mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure B. — 61 053, (B.): 1 Mol. Diamidodiphenoxylessigsäure combinirt mit 2 Mol. 1.8. Benzoylamidonaphtolsulfosäure. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grünblau, durch Kupfern wird die Färbung grün. Vergl. die I. Gatt., S. 429. — 62 964, (A.): Tetrazodiphenyl plus 2 Mol. derjenigen Amidonaphtolsulfosäuren, welche entstehen, wenn man die Dioxynaphtalinsulfosäuren G und R mit Ammoniak erhitzt. — 63 074, (B.): Tetrazodiphenyl wird gekuppelt mit 1.8. Benzoylamidonaphtol. 4. sulfosäure. Letztere erhält man durch Benzoylirung nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus der 1.8. Amidonaphtol. 4. slfs., und diese entsteht wiederum aus der Schöllkopf'schen 1. Amidonaphtalin. 4.8. dislfs. S durch Verschmelzen mit Aetzalkalien. — 63 956, (A.): Erwähnt ist, dass die aus der 2. Naphtol-δ-dislfs. herzustellende Amidonaphtolslfs. mit Tetrazodiphenyl in Gegenwart von Soda einen dunkelviolettblauen, bei Anwesenheit freier Essigsäure jedoch einen rothen Farbstoff liefert. Der erstere muss sich auf der Faser diazotiren lassen (db.), der letztere nicht (ind.). — 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, indem man mit Combinationen aus den Tetrazoverbindungen von p-(aa) Diaminen und 1.2. Amidonaphtoläther bez. .6. oder 7. slfs., 1. Amido. 2. naphtoxylessigsäure oder 1. Amido. 2. naphtoxylessig. 6. sulfosäure vorfärbt. — 68 462, (C.): (aa) Disazofarbstoffe aus Benzidin und Tolidin mit 2 Mol. Amidonaphtolmonoslfs. H. Man gewinnt sie, wenn man Naphtalin. 2. slfs. dinitrirt, reducirt und die entstandene Diamidonaphtalinmonoslfs. mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt. — 68564, (A.): Disazofarbstoff aus 1.5. Amidonaphtolslfs., erhalten durch directes Sulfuriren von 1.5. Amidonaphtolsulfat mit 3 Theilen Schwefelsäure (66° B.) bei gewöhnlicher Temperatur. — 69 155, (By.): (aa) Zwischenproducte zur Erzeugung von Farbstoffen III. Ord. auf der Faser, und zwar gelangen zur

Verwendung: die Combinationen aus Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidomonoäthoxydiphenyl, -phenyltolyl, -ditolyl und Dianisidin mit 2 Mol. 1 . 2 . Amidonaphtol . 6 . bez. 7 . slfs. — 71 015, (By.): desgleichen.— 73 048, (C.): Farbstoff aus der 1 . 8 . Amidonaphtoldislfs. L. Sie wird gewonnen, wenn man die 1 . 8 . Diamidonaphtalindislfs., welche durch Sulfuriren aus der 1 . 8 . Diamidonaphtalin . 4 . slfs. entsteht, mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt. — 73 276, (B.): desgleichen aus „M-Säure“ : 1 . 5 . Amidonaphtol . 7 . slfs. (Man vergl. die interessante Tabelle dieses Patentes, betreffend die Eigenschaften aller bekannten Amidonaphtolsulfosäuren.) Sie entsteht, wenn man die Acetyl . 1 . naphtylamin . 7 . slfs. sulfurirt und die entstehende 1 . Naphtylamin . 4 . 7 . disulfosäure mit Aetzalkalien bei 160 bis 180° C. verschmilzt. —

Pat. 74 593, Kl. 22, Leop. Casella & Co. in Frankfurt a/M. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldislfs. H. Vom 28. Dec. 1890 ab; ausgelegt 20. Febr. 1893; ertheilt 7. März 1894.

Patentanspruch: V. z. D. von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. (Amidonaphtoldislfs. H), darin bestehend, dass entweder

a) 2 Aequivalente dieser Säure mit 1 Aequivalent der Tetrazoverbindungen eines der folgenden Paradiamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung, oder

b) 1 Aequivalent der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther alkalisch mit 1 Aequivalent Amidonaphtoldislfs. H und 1 Aequivalent der folgenden Körper verbunden werden: α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtol-α-sulfosäure, β-Naphtol-α-dislfs., β-Naphtol-δ-dislfs., $\beta_1 \beta_4$-Dioxynaphtalin, α-Naphtylamin-α-slfs., β_1-Naphtylamin-β_3-slfs., β-Naphtylaminslfs. F, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, γ-Amidonaphtolslfs. (sauer oder alkalisch).

Unter dieses Patent fallen die folgenden Farbstoffe des Handels:

Benzoblau BB: (By.); Bleu diamine BB: (M. Ly.); Congoreinblau 2 BX: (A.); Diaminblau BB: (C.). Sie sind das Natriumsalz der Combination: auxo. n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin-azo] auxo. n . pr . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. . OH . NH_2 . db. Es wurde unabhängig von einander im April 1890 von Rudolph, im August 1890 von Bammann & Ulrich und im December desselben Jahres von Hoffmann erfunden. Die Darstellung gestaltet sich äusserst einfach: Man tetrazotirt 9,2 kg Benzidin mit einem kleinen Ueberschuss von Nitrit und lässt die Flüssigkeit dann einlaufen in eine sodaalkalisch

gehaltene Auflösung von 38 kg Amidonaphtoldislfs. H. Der Farbstoff scheidet sich langsam in Form glänzender Nädelchen aus.

Das Handelsproduct ist ein mit Salz gestelltes, graues, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. In seiner wässrigen Lösung erzeugt Salzsäure einen violetten Niederschlag, Natronlauge macht sie rothviolett. Es löst sich in conc. Schwefelsäure grünblau, beim Verdünnen entsteht eine violette Lösung mit violettem Niederschlag; ungebeizte Baumwolle wird blau angefärbt. — Sch.-Jul. III. 189; Handb. 622; Lefèvre 375; Engl. Pat. 13 443/1890; Franz. Pat. 210033; Ital. Pat. XXV, Nr. 29 631; Oester.-ungar. Pat. 35 494/1890.

Benzoblau 3 B: (By.); Bleu diamine 3 B: (M. Ly.); Congoblau 3 B: (A.); Diaminblau 3 B: (C.) ist das von Bammann & Ulrich und unbhängig von Hoffmann 1890 erfundene Natronsalz der Combination: auxo. n. pr. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db [azo-Tolidin-azo] auxo. n. pr. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . NH_2 . db. Das Handelsproduct ist ein salzhaltiges, graues Pulver, löslich in Wasser mit violetter Farbe. Salzsäure macht sie röther, Natronlauge rothviolett. In conc. Schwefelsäure löst es sich grünlichblau, beim Verdünnen entsteht ein violetter Niederschlag. Es färbt ungebeizte Baumwolle blau. — Sch.-Jul. III. 218; Handb. 622; Lefèvre 339.

Benzoreinblau: (By.); Bleu pur diamine: (M. Ly.); Congoreinblau: (A.); Diaminreinblau: (C.) wurde 1890 von Bammann & Ulrich, unabhängig davon 1891 von Hoffmann dargestellt. Es ist das Natronsalz der Combination: auxo. n. pr. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db [azo-Dianisidin-azo] auxo. n. pr. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . NH_2 . db. Die reine Substanz krystallisirt in bronceglänzenden Nädelchen, das Handelsproduct ist ein blauschwarzes, in Wasser mit reinblauer Farbe lösliches Pulver. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäurezusatz nicht, durch Natronlauge nach roth hin verändert. In Schwefelsäure löst es sich blaugrün, beim Verdünnen entsteht eine reinblaue Lösung. D. färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade unter Zusatz von Glaubersalz oder Chlornatrium schön blau. — Sch.-Jul. III. 237; Handb. 622; Nietzki III. 79; vergl. Pat. 68 462.

Pat. 75 066, (C.): (aa) Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und 2 Mol. 1 . 7 . Amidonaphtol . 4 . slfs. Die Säure wird gewonnen, wenn man das nach Pat. 69 458 erhaltene 1 . 7 . Amidonaphtol mit der 3fachen Menge Schwefelsäure bei Temperaturen unter 30° C. behandelt, bis der beim Verdünnen einer Probe mit Wasser entstehende Niederschlag vollkommen sodalöslich ist. Die in alkalischer Lösung hergestellte Combination giebt keine Diazo-

verbindung, sondern geht durch salpetrige Säure in einen violetten Körper über. Der Grund wird darin zu suchen sein, dass die Azogruppe zur Amidogruppe in Peristellung tritt, wodurch wahrscheinlich Ringbildung hervorgerufen wird:

Pat. 75097, (By.): Benzidinfarbst. aus 1. Amidodioxynaphtalinslfs., hergestellt durch Verschmelzen der 1. Naphtylamin. 2. 3. 8. trislfs. unter Druck mit Alkalilaugen, die nicht unter 25—30 % Aetzalkalien enthalten und bei Temperaturen über 200° C. — 75142, (A.): Combinirt man Tetrazodiphenyl alkalisch mit 2. 7. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. (Friedl. III. 493), so erhält man merkwürdiger Weise einen rothfärbenden Disazokörper. Die Thatsache lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, dass der Eintritt der Azogruppe in die Orthostellung desselben Kernes erfolge, in welchem sich die Amidogruppe befindet. In diesem Falle dürfte sich der Farbstoff auf der Faser nicht weiter diazotiren und combiniren lassen.

Pat. 75327, (B.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure. 17. Jan. 1893; 10. Mai 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von Diamidocarbazol (Pat. 46438, S. 412), Diamidodiphenylenketoxim (Pat. 52596, S. 453 und 57394), Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren.

Die Amidonaphtole und ihre Sulfosäuren haben zur Darstellung von Azofarbstoffen in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, und zwar haben besonders zwei Amidonaphtole, bez. Sulfosäuren derselben, nämlich die $\alpha_1\,\alpha_4$- (1. 8) und die $\beta_1\,\alpha_4$- (2. 8 oder 1. 7) Verbindungen, sich als zur Darstellung werthvoller Farbstoffe geeignet erwiesen.

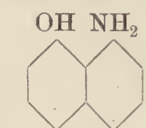
Das $\beta_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol:

OH

NH_2

führt in Form seiner β_3-Sulfosäure (Pat. 53 076) bei Combination mit Benzidin u. s. w. zu tiefschwarzen Farbstoffen, dem „Diaminschwarz" (Pat. 55 648, S. 462).

Andererseits liefern die beiden sich von dem $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol:



des Pat. 55 404 ableitenden verschiedenen Sulfosäuren mit Diphenylbasen mehr oder weniger „blaue" substantive Farbstoffe. Dieselben besitzen an sich einen stumpfen Ton, während ihre Benzoylderivate von leuchtend blauer Nüance sind (vergl. die Angaben in den Patentschriften 54 662, S. 461 und 63 074, auch 62 289).

Auf diese Benzoylderivate wurde damals wegen ihres schönen Farbentons besonderer Werth gelegt, indess besitzen auch die nicht benzoylirten Farbstoffe werthvolle Eigenschaften, und ein bemerkenswerther, neuer, technischer Effect derselben besteht insbesondere darin, dass in ihnen zum ersten Mal, schon ohne Anwendung von Dianisidin, also mittelst Benzidins und Tolidins, rein blaue, substantive Farbstoffe erzielt worden sind.

Auch andere Sulfosäuren des $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtols sind nach den neueren Untersuchungen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbar.

Es hat sich gezeigt, dass zu diesen Verbindungen als weitere eine Sulfosäure des $\alpha_1\,\alpha_3$-Amidonaphtols:

NH_2

OH

hinzutritt, welche nach den Angaben der Patentschrift 73 276 aus der α_1-Naphtylamin-$\alpha_3\,\beta_4$-disulfosäure dargestellt werden kann. Dieselbe vermag sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, welche bereits ohne vorhergehende Benzoylirung technische Bedeutung besitzen. Sie liefert speciell bei Combination mit den Tetrazoverbindungen des Diamidocarbazols, Diamidodiphenylenketoxims, Tolidins und analoger Diphenylbasen im Verhältniss von 2 Mol. zu 1 Mol. dieser letzteren in alkalischer Lösung substantive Farbstoffe, welche sich sowohl durch ihre

violetten bis grünblauen Nüancen (diejenige der Benzidincombination ist violettblau, die der Tolidincombination blau), als auch durch eine grosse Farbintensität, vortreffliche Wasch- und Lichtechtheit und gute Säurebeständigkeit auszeichnen. Gegenüber den entsprechenden Farbstoffen aus Benzoyl-α_1 α_4-amidonaphtol-α_3-sulfosäure (Pat. 54 662) besitzen sie den Vorzug, auch ohne Anwendung von Alkali gut aufzufärben; zugleich unterscheiden sie sich von den nicht benzoylirten, ihnen sonst sehr ähnlichen Farbstoffen der Pat. 54 662 und 63 074, welche durch Diazotiren und Combiniren auf der Faser zerstört werden, sowohl durch grössere Farbstärke, sowie ferner charakteristisch durch die Fähigkeit, sich auf der Faser nach Art der Primulinfarbstoffe diazotiren und combiniren zu lassen, wobei braunschwarze, violette und violettschwarze Töne erzeugt werden, deren Echtheit den höchsten Anforderungen genügt.

Diese hervorragenden Eigenschaften der aus der neuen Amidonaphtolsulfosäure dargestellten Farbstoffe liessen sich weder an der Hand der Theorie, noch nach den bisherigen Erfahrungen voraussehen. Einerseits sind in dieser Körperklasse überhaupt diesbezügliche Gesetzmässigkeiten noch nicht erkannt, und es sind sogar verschiedene Amidonaphtolsulfosäuren einer Vereinigung mit Diazoverbindungen überhaupt nicht fähig, so dass das Verhalten der vorliegenden α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure ebensowenig wie der Charakter ihrer etwaigen Farbstoffderivate sicher vorauszusehen waren. Insbesondere war die Brauchbarkeit und Säureechtheit der letzteren noch aus dem speciellen Grunde überraschend, dass das α_1 α_3-Amidonaphtol selbst, sowie das analog constituirte α_1 α_3-Dioxynaphtalin und seine Sulfosäuren, mit Diazo- u. s. w. verbindungen vollkommen säureunechte und daher gänzlich werthlose Farbstoffe geben. Endlich liess sich auch die Diazotirbarkeit und Combinirbarkeit und die gute Qualität der so erzielten Farbtöne nicht voraussehen.

Von den aus der β_1 α_4- und der α_1 α_4-Amidonaphtolsulfosäure dargestellten Disazofarbstoffen unterscheiden sich die entsprechenden des vorliegenden Patentes folgendermaassen: (Tabelle S. 472.)

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgendem Beispiel erläutert: Farbstoff aus 1 Mol. Diamidocarbazol und 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure M.

14,7 kg Diamidocarbazolsulfat in Form einer 30proc. Paste werden mit 100 kg Eis und 57 kg Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 vermischt und mit einer Lösung von 7 kg Nitrit diazotirt.

Die Tetrazolösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 24 kg Amidonaphtolsulfosäure M, 39 kg Natronlauge von 40° B. und 35 kg calcinirter Soda in 3000 l Wasser.

	Combination mit:				
	Diamido-carbazol	Diamido-dipheny-lenketoxim	Tolidin	Benzidin	Dianisidin
$\beta_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure Pat. 55648 (Säure für „Schwarz")	—	—	blau-schwarz	schwarz	schwarz-blau
$\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3- und α_2-sulfosäure Pat. 54662 und 63074 (Säuren für „Blau")	—	—	stumpf-blau	stumpf-blau	stumpf-blau
Benzoylderivate der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosr. (Pat. 54662 und 57394)	—	blau	blau	violettblau	grünes Blau
			in ätzalkalischem Bade gefärbt		
Benzoylderivate der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosr. (Pat. 63074)	—	—	—	blau	—
$\alpha_1 \alpha_3$-Amidonaphtol-β_2-sulfosäure, vorliegendes Patent (Säure M für „Blau")	violett	blau	blau	blauviolett	grünblau
			färben im gewöhnlichen Bade ohne Alkali		

Nach mehrstündigem Rühren kocht man auf, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet.

Zur Darstellung der Farbstoffe aus den anderen oben angegebenen Diphenylbasen verwendet man an Stelle von 14,7 kg Diamidocarbazolsulfat die äquimolecularen Mengen jener Basen, bez. von Salzen derselben.

Die Färbeeigenschaften der Farbstoffe, welche alle in Wasser leicht löslich sind, ergeben sich aus der obigen Zusammenstellung.

Zu ihrer weiteren Charakteristik dient nachfolgende Tabelle auf Seite 473.

Pat. 75432, (C.): Tetrazodiphenyl + 2 Mol. 1.5. Amidonaphtol. 3.7. disulfosäure. Letztere wird gewonnen, indem man die 2.6. Naphtalindisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen unter 120° C. in die 2.4.6. Naphtalintrisulfosäure überführt, sie nitrirt, reducirt und die so erhaltene 8. Naphtylamin. 2.4.6. trisulfosäure mit Alkalien bei 150 bis 200° verschmilzt.

Pat. 75469, (B.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. Vom 10. Jan. 1893 ab; ausgelegt 26. Oct. 1893; ertheilt 2. Mai 1894.

	Combination der Amidonaphtolsulfosäure M mit:				
	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Diamido-diphenylenketoxim	Diamido-carbazol
Lösung in conc. Schwefelsäure	blau	blau	grünblau	blau	blau
Lösung beim Verdünnen mit Wasser	violett-rothe Fällung	blau-violette Fällung	blau-violette Fällung	violett-rothe Fällung	roth-violette Fällung
Farbe der 0,1%igen wässrigen Lösung	violett	blau	blau	violettblau	stumpf-violett
beim Versetzen der wässrigen Lösung mit NaOH	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung	Lösung wird schwärzlich roth
beim Versetzen der wässrigen Lösung mit HCl	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung	Fällung
mit Nitrit	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar	diazotirbar

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man entweder

a) 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine auf 2 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, oder

b) 1 Mol. der Diazoverbindung eines Amidobenzolazofarbstoffes von der Formel $[NH_2 - C_6H_4 - n = n]X$ auf 1 Mol. der genannten Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

2. Die Verwendung von

a) Diamidocarbazol, Diamidodiphenylenketoxim, Tolidin, Benzidin und Dianisidin in dem durch Anspruch 1 a), sowie diejenigen von

b) Amidobenzol-azo-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure in dem durch Anspruch 1 b) geschützten Verfahren.

Die von Julius und Bernthsen aufgefundene und in den „Oxaminfarben" enthaltene 2.Amido.5.n'ol.7.slfs. (I-Säure) wird dargestellt, indem man bei Temperaturen zwischen 160—180° C. diejenige 2.Naphtylamindisulfosäure verschmilzt, welche man durch Weitersulfuriren der 2.N'amin.slfs. erhält und von Armstrong & Wynne als 2.Amido. 5.7.disulfosäure erkannt worden ist (Proc. Chem. Soc. 1890, 128). Ihre alkalisch gekuppelten Combinationen lassen sich auf der Faser leicht diazotiren und weiter mit geeigneten Körpern zusammenlegen.

Oxaminviolett: (B.) ist das von Julius 1893 zuerst dargestellte Natriumsalz der Combination: auxo. n . 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. . NH_2 . OH . db [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 2 . 5 . Amidon'alin . 7 . slfs. . OH . NH_2 . db. Die Kuppelung wird in alkalischer Lösung mit einer titrirten Lösung des Componenten vorgenommen. Sie bietet keine besonderen Schwierigkeiten, da die I-Säure keine primären Disazofarbstoffe zu liefern im Stande ist. Das Handelsproduct ist ein dunkles, grünlich glänzendes, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. Salzsäure und Natronlauge fällen aus der wässrigen Lösung violette Niederschläge; in Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe auf, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. Baumwolle wird rothviolett angefärbt; die Färbungen lassen sich leicht auf der Faser diazotiren und ergeben nach dem Spülen, mit m-Phenylendiamin oder Resorcin in alkalischer Flüssigkeit zusammengelegt, ein tiefes Violettschwarz. — Sch.-Jul. III. 188; Färberzeitung 1893/94, 256. 261; Friedl. III. 692; Lefèvre 433, 1533, 1535; Amer. Pat. 521 096; Engl. Pat. 2614/1893; Franz. Pat. 227 892.

Gemischte (aa) Disazofarbstoffe, in denen sich 1 Mol. I-Säure befindet, kommen noch nicht in den Handel.

Pat. 79 583, (By.): Darstellung grüner „Polyazofarbstoffe" aus den diazotirbaren (aa) Disazofarbstoffen: Tetrazoditolyl oder -diphenoläther plus 2 Mol. 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . oder 7 . sulfosäure (S. 188). — 80 003, (C.): Farbstoffe unter Verwendung der Amidonaphtolsulfosäure des Pat. 53 023: Von besonderem Werth sind die alkalisch gekuppelten, da sie sich auf der Faser weiter diazotiren und combiniren lassen. Darstellung und Verwendung der Combination: Benzidin und 2 Mol. 2 . Amidonaphtoldislfs. Pat. 53 023:

18 kg Benzidin werden tetrazotirt und mit einer alkalischen Lösung von 70 kg 2 . Amidonaphtoldisulfosäure vermischt. Nach einigen Stunden wird der fertig gebildete Farbstoff abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz, indessen weniger waschecht als das schwerer lösliche Diamantschwarz. Da dieser Amidonaphtolfarbstoff eine freie, durch die Kuppelung nicht beeinflusste Amidogruppe enthält, so kann man ihn auf der Faser diazotiren und weiterhin mit geeigneten Componenten zusammenlegen und erhält dann Färbungen, welche weit echter sind als die ursprüngliche.

Pat. 82 074, (By.): V. z. D. v. (aa) Disazofarbstoffen aus 1 . 8 . Amido naphtol . 6 . sulfosäure. Den Componenten erhält man durch Verschmelzen der 1 . Naphtylamin . 6 . 8 . disulfosäure, und die entsteht, wenn man, gemäss den Angaben der Pat. 75 084 und 80 853, die 1 . Acetylamidonaphtalin .

8 . sulfosäure sulfurirt und verseift. Eingehenderes über dieses Patent findet sich bei den n . OH (aa) n . NH_2 . OH . Fbst.

Pat. 82 966, (A.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus 1 . 8 . Amidonaphtol . 2 . 4 . disulfosäure. 25. Febr. 1893; 28. Aug. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. der 1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . disulfosäure combinirt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Benzidins, Tolidins, Dianisidins oder Diphenetidins mit 2 Mol. der 1 . 8 . Amidonaphtol . 2 . 4 . disulfosäure combinirt.

Die 1 . 8 . Amidonaphtol . 2 . 4 . disulfosäure wird dargestellt, indem man die 1 . Amidonaphtalin . 4 . 8 . disulfosäure weiter sulfurirt und dann mit Aetzalkalien verschmilzt (vergl. Franz. Pat. 228 397; Engl. Pat. 2989/1893; Moniteur scientifique 1893; Choix de Brevets, p. 300). Die Combination wird in alkalischer Lösung vorgenommen, sie ist innerhalb 12 Stunden beendigt. Der Farbstoff aus Benzidin färbt blauviolett, der aus Tolidin rein blau, während diejenigen aus Dianisidin und Diphenetidin wesentlich grünstichigere und besonders klare Nüancen geben.

Pat. 83 011, (C.): Combination der Tetrazoverbindungen von Benzidin und Tolidin mit 2 Mol. 1 . 5 . Amidonaphtol . 3 . 7 . disulfosäure. Man vergl. weiter hinten: n . OH (aa) n . NH_2 . OH . Fbst. — 85 389, (By.): Tetrazotirte p-Diamine werden gekuppelt mit 2 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure. — 86 200, (A.): Verwendung der 2 . 3 . Diamido . 8 . oxynaphtalin . 6 . sulfosäure als Componente. — 86 716, (C.): Monoalkylirte 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure und Tetrazokörper.

Pat. 87 976, (B.): V. z. D. v. Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen. Zusatz zu Pat. 84 893 vom 27. März 1895; 21. Juni 1895; 18. Juni 1896.

Patentanspruch: In dem durch Anspruch 1 und 2 des Hauptpatentes geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich

a) von Anilin und o-Toluidin und den nachfolgenden „zweiten Componenten“: Phenol, o-Kresol, Anilin, o-Toluidin, α-Naphtol, β-Naphtol, α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure, β_1-Naphtol-β_4- und α_4-sulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_4$- und $\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure, β_1-Naphtol-$\beta_2 \beta_4$- und $\beta_3 \beta_4$-disulfosäure, Phenyl-β-naphtylamin, α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, den Amidonaphtolsulfosäuren $\alpha_1 \beta_1 \beta_3$, $\alpha_1 \alpha_3 \beta_4$, $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$, $\beta_1 \alpha_3 \beta_4$ und $\beta_1 \alpha_4 \beta_3$, den Amidonaphtoldisulfosäuren $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ und

$\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_1$, der Benzoyl-$\alpha_1$-Amido-$\alpha_4$-naphtol-$\alpha_3$-sulfosäure und der $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure,

b) von Anthranilsäure als erstem und α- oder β-Naphtylamin als zweitem, sowie von Metanilsäure als erstem und Diphenylamin als zweitem Componenten ableiten.

Ergänzend zum Hauptpatent ist zu bemerken, dass die Verkettung zweier Monoazofarbstoffmolecüle durch Oxydationswirkung zwar meistens in der Parastellung zur Amidogruppe erfolgt, bei o-Anisidinfarbstoffen scheint sie indessen zuweilen auch an anderer Stelle erfolgen zu können, wie daraus zu entnehmen ist, dass der durch Oxydation von [auxo. b. o-Anisidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH entstehende Farbstoff dem Benzoazurin G anscheinend isomer ist; er färbt violetter an und giebt bei der Reduction eine bei 110⁰ C. schmelzende Diamidobase. Der (aa) Disazokörper aus [auxo. b. o-Anisidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. ist hingegen ein Derivat des gewöhnlichen Dianisidins. Die Oxydation der im Patentanspruch genannten Verbindungen vollzieht sich fast ausschliesslich in der Kälte, zweckmässig bei guter Kühlung. Für die Controle des Reactionsverlaufes dient entweder die Veränderung der Farbe der conc. schwefelsauren Lösung, oder, wenn eine solche nicht deutlich beobachtet werden kann, die probeweise Untersuchung des Färbevermögens, indem die gewünschten Producte, im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien, ungebeizte Baumwolle anfärben.

Beispiele: 11,5 Theile [b. o-Toluidin-azo] auxo. n. 2. 8. Amidon'ol. 6. sulfos.. NH_2. OH. db werden in 160 Theile conc. Schwefelsäure (66⁰ B.) unter Kühlung eingerührt. Alsdann werden 5,2 Theile Braunstein von 80 % MnO_2 bei einer unter 0⁰ liegenden Temperatur langsam eingetragen. Die Aufarbeitung ist die gleiche wie im Hauptpatent, nur empfiehlt sich allgemein beim Aufgiessen auf Eis diesem, behufs Bindung überschüssigen Braunsteins, soviel Natriumbisulfit zuzusetzen, dass zum Schluss die Flüssigkeit noch schwach nach schwefliger Säure riecht.

Zu den entsprechenden (aa) Disazofarbstoffen sind die folgenden Combinationen oxydirt worden: (Tabelle S. 477 u. 478.)

Pat. 90 310, (Geigy): Substantive Farbstoffe aus p-Diaminen und 2. Trialkylammonium. 7. naphtol.

Pat. 91 506, Geigy in Basel: V. z. D. v. substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituirten $\beta_1 \beta_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäuren. 23. April 1895; 20. März 1897.

Patentanspruch: V. z. D. v. ungebeizte Baumwolle grau bis schwarz färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass gemäss dem Verfahren

Angewandte Monoazoverbindungen	Oxydationsfarbstoffe: Löslichkeit in Wasser	Substantive Baumwollfärbung	Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4
[b . Anilin-azo]			
Phenol oder o-Kresol . OH.	unlöslich	gelb	rothgelb
Phenol, nachher methylirt: O . CH_3	desgl.	desgl.	roth
Anilin oder o-Toluidin . NH_2	schwer löslich	braungelb	gelb
1 . Naphtol . OH	unlöslich	desgl.	blau
2 . Naphtol . OH	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 7 . Naphtolsulfosäure . OH	löslich	violett	violett
2 . 8 . Naphtolsulfosäure . OH	desgl.	desgl.	blau
1 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. (Pat. 27346) . OH	desgl.	rothviolett	desgl.
2 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. . OH	desgl.	desgl.	violett
2 . Naphtol . 6 . 8 . dislfs. . OH	desgl.	violett	desgl.
Phenyl . 2 . naphtylamin . NH . C_6H_5	unlöslich	desgl.	blau
1 . 5 . Naphtylaminslfs. . NH_2	löslich	roth	desgl.
1 . 6 . bez. 1 . 7 . N'aminslfs. . NH_2	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 7 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	desgl.	desgl.
1 . 2 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH	desgl.	blau	desgl.
1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. NH_2 . OH	desgl.	violett	violettblau
2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. (sauer)	desgl.	desgl.	blau
2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. (alk.) . NH_2 . OH	desgl.	schwarz	desgl.
Acetyl . 2 . amido . 8 . N'ol . 6 . sulfosre. . NH_2 . OH	desgl.	blau	blaugrau
Benzoyl . 1 . 8 . amidon'ol . 5 . sulfosäure . NH_2 . OH	desgl.	desgl.	blau
1 . 4 . oder 1 . 5 . Naphtolslfs. . OH	desgl.	rothviolett	violettblau
2 . 6 . Naphtolslfs. . OH	desgl.	violett	desgl.
1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs. . OH	desgl.	blau	blauviolett
2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. . OH	desgl.	rothviolett	violett
1 . 4 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	roth	blau
2 . 6 . Naphtylaminslfs. . NH_2 Reaction schlecht	desgl.	desgl.	desgl.
1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$	desgl.	blau	desgl.
Salicylsäure (OH) Reaction mangelhaft	desgl.	gelb	rothviolett
[b . o-Toluidin-azo]			
1 . Naphtol . 4 . 8 . dislfs. . OH	desgl.	blau	blauviolett
2 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. . OH	desgl.	violettblau	blau
1 . 5 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	roth	desgl.
1 . 6 . oder 1 . 7 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 7 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	desgl.	desgl.
1 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. . NH_2 . OH	desgl.	blau	desgl.

Angewandte Monoazoverbindungen	Oxydationsfarbstoffe: Löslichkeit in Wasser	substantive Baumwollfärbung	Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4
1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs. . NH_2 . OH	löslich	blau	blau
1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . dislfs. NH_2 . OH	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. . NH_2 . OH	desgl.	desgl.	desgl.
1 . 4 . oder 1 . 5 . Naphtolslfs. . OH	desgl.	desgl.	blauviolett
1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs. . OH	desgl.	desgl.	blau
2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. . OH	desgl.	violettblau	desgl.
1 . 4 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	roth	desgl.
2 . 6 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	desgl.	desgl.
Salicylsäure . OH	desgl.	gelb	rothviolett
[b . m-Anilinsulfosäure-azo]			
Diphenylamin . NH . C_6H_5	desgl.	violettroth	blau
[b . o-Amidobenzoësäure-azo]			
1 . Naphtylamin	desgl.	blau	desgl.
2 . Naphtylamin	desgl.	violettroth	desgl.
[auxo. b . o-Anisidin-azo]			
2 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. . OH	desgl.	blau	desgl.
1 . 5 . Naphtylaminslfs. . NH_2	desgl.	violettroth	desgl.
2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. . NH_2 . OH Pat. 75 469	desgl.	blau	desgl.
1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$	desgl.	blauviolett	blauviolett
1 . 4 . bez. 1 . 5 . Naphtolslfs. . OH	desgl.	violett	desgl.
2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. . OH.	desgl.	blau	blau

des Pat. 55 648 (S. 462) an Stelle der nicht alkylirten Säure 2 Mol. der Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- oder Diäthyl-β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure mit Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodiphenoläther vereinigt werden.

Während die phenylirte 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure mit dem (aa) Tetradiphenyl einen in Wasser so gut wie unlöslichen (aa) Disazofarbstoff liefert, sind die entsprechenden fettalkylirten Combinationen in Wasser sehr gut löslich und vorzüglich geeignet zum substantiven Färben. Ihre grauen bis schwarzen Töne sind sehr echt gegen Licht und Seife und ausserdem bügelecht, was insofern überraschend ist, als die entsprechenden nicht alkylirten Verbindungen (Diaminschwarz) rothviolett werden, wenn die gefärbte Faser der Hitze ausgesetzt wird.

Die Farbstoffe:
auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH . alkyl . OH [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH . alkyl . OH
lassen sich auf drei Wegen, einer von ihnen ist in der Patentschrift gekennzeichnet, erhalten. 1. Man kuppelt 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Alkyl . 2 . 8 . amidon'ol . 6 . sulfosäure; 2. man kuppelt 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Alkyl . 2 . 8 . amidon'ol . 6 . sulfosäure und 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . sulfosäure und alkylirt den entstandenen Farbstoff, und 3. man alkylirt Diaminschwarz mittelst Bromalkyl.

Die Alkyl . 2 . 8 . amidonaphtol . 6 . sulfosäure kann man nach zweierlei Art gewinnen; einmal, indem man die 2 . Naphtol . 6 . 8 . disulfosäure G durch Erhitzen mit Mono- oder Dimethyl- oder Aethylamin im Autoclaven auf Temperaturen über 200° C. in die entsprechenden alkylirten 2 . N'amin . 6 . 8 . disulfosäuren überführt und diese dann mit Aetzalkalien bei 210—220° C. verschmilzt, oder aber durch Alkyliren der 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure.

Pat. 91 817, (J.): Zwischenkörper zur Darstellung von „Diamidfarbstoffen"; vergl. n (a . m . a) n . Fbst. — 93 312, (O. N. Witt): Erzeugung von (aa) Disazofarbstoffen auf der Faser mit Hülfe von Naphtacetol. — Und endlich die versagte Patentanmeldung C. 4449: Benzidin u. s. w. plus 2 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 5 . sulfosäure. —

Gemischte (aa) Disazofarbstoffe.

I. Gattung: b (aa) b' . Disazofarbst. I. Ord. (I. 93).

Wenn schon bereits die ungemischten (aa) Disazofarbstoffe reich an den verschiedensten Nüancen sind, so werden sie in dieser Beziehung doch bei weitem von den gemischten übertroffen. Und doch steht die Zahl der fabrikatorisch hergestellten Combinationen dieser Gattungen in einem starken Missverhältniss zu den bisher patentamtlich geschützten Verbindungen. Das findet zum Theil seinen Grund in ihrer immerhin complicirteren Darstellungsweise, dann aber auch darin, dass die Reinheit und Schönheit des Farbtones im Allgemeinen bei den nicht gemischten Farbstoffen zum mindesten die gleiche, häufig aber eine weit schönere ist als bei den gemischten. Die Zahl der von den Fabrikanten in den Handel gebrachten ist trotzdem eine ganz ansehnliche; von durchschlagendem Erfolge sind indessen nur die im Nachfolgenden an der gehörigen Stelle genannten Combinationen geworden.

I. Art: b . OH (aa) b' . OH . Farbst. I. Ord. (I. 93).

Pat. 38 664, (By.): Benzidinmonosulfosäure wird combinirt mit 1 Mol. Phenol oder Resorcin; den Zwischenkörper lässt man einwirken auf ein

weiteres Molecül eines zweiten Phenols. Man erhält z. B.: b. pr. Phenol. OH [azo-Benzidinmonoslfs.-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ (S. 443). — 40 247, (By.): Darstellung von Farbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade färben durch Einwirkung des aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. Phenol, Kresol, Dioxybenzol oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproductes auf 1 Mol. eines anderen der genannten Phenole oder Phenolderivate. In einem engen Verwandtschaftsverhältniss zu diesem und zu gleicher Zeit zum Pat. 54 084 steht das

Diamingelb N: (C.) oder Jaune diamine: (M. Ly.). Es ist die 1887 von Weinberg erfundene äthylirte Combination: b. pr. Phenol. O. C_2H_5 [azo-Aethoxybenzidin-azo] b. Salicylsäure. OH, ein hellbraungelbes Pulver, das in heissem Wasser gelb, in Schwefelsäure violett löslich ist. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen grünlich gelben, Natronlauge einen röthlich gelben Niederschlag. Es dient zum Färben ungebeizter Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 230; Lehne Nr. 167; Handb. 610; Lefèvre 299.

Pat. 44 797, (By.): Darstellung gelber Farbstoffe, indem man das Zwischenproduct: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin. n = n] auf Phenol oder Resorcin einwirken lässt.

Tuchorange: (By.), (L.) ist die Combination: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$, von Frank & Duisberg und gleichzeitig von G. Schultz 1887 erfunden. Darstellung: Man lässt eine aus 18,4 kg Benzidin hergestellte Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in 500 l Wasser einlaufen und so lange rühren, bis sich keine freie Tetrazoverbindung durch Tüpfelprobe mehr erkennen lässt. Das Zwischenproduct scheidet sich aus; man filtrirt indessen nicht ab, sondern lässt die Gesammtflüssigkeit einlaufen in eine schwach essigsaure Lösung von 11 kg Resorcin in 500 l Wasser. Nach 12stündigem Rühren erhitzt man zum Kochen, salzt den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth, wird aber namentlich in der Wollfärberei verwandt. Man siedet die Wolle mit 3 % Kaliumchromat und 1 % Schwefelsäure an und färbt in etwa einer Stunde aus. Die Färbungen sind zwar recht walkecht, verschiessen indessen beträchtlich bei andauernder Einwirkung von Licht.

Tuchorange ist ein in Wasser und Alkohol gelbbraun lösliches Pulver; Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, während verdünnte Natronlauge nur röthet, erzeugt concentrirte eine rothe Abscheidung. Schwefelsäure löst T. rothviolett, beim Verdünnen entsteht eine braune Fällung. — Sch.-Jul. III. 192; Lehne Nr. 140; Handb. 861; Hummel-Kn. 310; Lefèvre 287; Amer. Pat. 447 303; Engl. Pat. 2213/1886.

Pat. 50 983, (By.): Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. m-Oxytoluylsäure und 1 Mol. Phenol, Resorcin, Orcin oder Salicylsäure (S. 497). — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol oder Resorcin. — 54 154, (By.): Diamidotoluylenoxyd plus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol. — 55 798, (By.): Tetrazodiphenyl oder -tolyl plus 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. Phenol, Resorcin oder Resorcylsäure (S. 491). — 87 484; vergl. n . OH (aa) n . OH . Fbst., S. 436. — Versagte Patentanmeldung: H. 11 753, Dr. F. von Heyden in Radebeul: Tetrazodiphenyl oder -ditolyl, combinirt mit 1 Mol. Salicyl-, o-, m- oder p-Kresotinsäureamid, -anilid oder -naphtalid und 1 Mol. Phenol, Kresol, Salicylsäure, o-, m- oder p-Kresotinsäure. —

II. Art: b . OH (aa) b . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 93).

Pat. 38 664, (By.): Benzidinmonosulfosäure plus 1 Mol. Phenole und Phenolsulfosäuren, Amine oder Aminsulfosäuren, und Combination der entstandenen Zwischenproducte mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols (S. 443). — 40 247, (By.): Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. Phenol, Kresol oder Dioxybenzol und 1 Mol. eines Amins oder dessen Sulfosäuren. — 40 954, (A.): Darstellung von gemischten Farbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl- oder -tolylsalz und 1 Mol. m- oder p-Amidobenzolsulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure entstehenden „Zwischenproducte" mit 1 Mol. Phenol, Resorcin oder Salicylsäure zusammenlegt (S. 416). Zu derartigen Substanzen gehört das frühere Handelsproduct:

Congogelb en pâte: (A.), (By.). Es enthält, wie alle diese Körper, eine Diazoamidogruppe, ist demnach aufzufassen als die Combination: b . p-Sulfanilsäure . NH [n = n . Benzidin-azo] b . pr . Phenol . OH. Die Kuppelung der äquivalenten Mengen von Tetrazodiphenyl und p-Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung führt zu der Verbindung: b . p-Sulfanilsäure . NH [n = n . Benzidin . n = n]. Lässt man diese dann langsam in die entsprechende Menge einer Lösung von Phenol in genügend Natronlauge einlaufen, so entsteht das Congogelb, ein Farbstoff, der Baumwolle im Seifenbade gelb färbt. Es wurde 1885 von S. Pfaff erfunden und kam als braungelbe, in Wasser lösliche Paste in den Handel; Salz- und Essigsäure fällen aus dieser Lösung einen braunen Niederschlag, während durch Natronlauge nur eine braune Färbung erzeugt wird. — Sch.-Jul. II. 158; Schultz, Chem. II. 2. 307; Friedl. I. 487.

Pat. 44 797, (By.): 1 Mol. Tetrazodiphenyl bez. -ditolyl wird gekuppelt mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Phenylendiamin (S. 487).

Pat. 47 235, (O.): V. z. D. orangefarbener Azofarbstoffe. Vom 25. April 1888; ausgelegt 2. Aug. 1888; ertheilt 20. März 1889.

Patentanspruch: Darstellung orangefarbener Azofarbstoffe nach dem im Pat. 31 658 (S. 410) und dessen Zusatzpat. 44 797 geschützten, aber in der Weise abgeänderten Verfahren, dass Tetrazoditolyl, anstatt — wie im Pat. 44 797 — mit 1 Mol. Salicylsäure, hier mit 1 Mol. o-Kresolcarbonsäure (CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3) oder 1 Mol. m-Kresolcarbonsäure (CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4) combinirt wird, und als zweiter Component anstatt der im Pat. 44 797 genannten Amine Toluylendiaminsulfosäure benutzt wird.

Toluylenorange G: (O.) ist das Natronsalz der Combination:

b . o - Kresolcarbonsäure . OH [azo - Benzidin - azo] b . 1 . 3 . 6 . m - Toluylendiamin . 5 . slfs. . $(NH_2)_2$,

erfunden 1888 von Chr. Rudolph & B. Priebs. Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen: 18,4 kg Benzidinbase werden in 500 l Wasser und 48 kg Salzsäure (20° B.) gelöst, und die Lösung bei 5° C. mit einer Auflösung von 14 kg Natriumnitrit in 60 l Wasser versetzt. Die entstandene Tetrazodiphenylchloridflüssigkeit lässt man in eine Lösung von 15,2 kg o-Kresolcarbonsäure und 25 kg calc. Soda in 300 l Wasser einlaufen. Das langsam entstehende Zwischenproduct scheidet sich als gallertartige Masse aus. Man fügt eine Auflösung von 20,2 kg Toluylendiaminsulfosäure und 6 kg calc. Soda in 300 l Wasser hinzu, rührt die Mischung 24 Stunden lang, erhitzt dann zum Kochen und salzt den Farbstoff aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle orange. T. ist ein gelbrothes, in Wasser braungelb lösliches Pulver. In seiner wässrigen Lösung erzeugt Essigsäure keine Veränderung, Salzsäure fällt gelbbraune Flocken, Natronlauge verändert die Farbe nach rothorange hin. In Schwefelsäure löst es sich fuchsinroth, beim Verdünnen entsteht ein bräunlicher Niederschlag. — Sch.-Jul. III. 221; Hummel-Kn. 315; Friedl. II. 354; Mittheilungen d. techn. Gew.-Mus. Wien 1888, 114; Lehne Nr. 159; Handb. 606; Lefèvre 341.

Pat. 50 983, (By.): Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. Salicylsäure oder m-Oxytoluylsäure und 1 Mol. m-Phenylen- oder Toluylendiamin, bez. deren Sulfosäuren (S. 497). — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd nach der Tetrazotirung combinirt mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure oder Diphenylaminsulfosäure. — 54 154, (By.): Tetrazoditoluylenoxyd combinirt mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure. — 55 798, (By.): Benzidin oder Tolidin plus 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. Diphenylaminsulfosäure (S. 491). — 57 095, (D.): Darstellung von gemischten Farbstoffen, darin bestehend, dass man

zunächst 1 Mol. Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure in essigsaurer Lösung zusammenlegt. Den langsam enstehenden, roth gefärbten Diazodiazoamidozwischenkörper: b. Thio-p-toluidinslfs.. NH [n = n. Benzidin. n = n] lässt man einlaufen in eine stark sodaalkalisch gehaltene Salicylsäurelösung und dann längere Zeit rühren. Schliesslich erhitzt man auf 80° C. und fällt den Farbstoff aus der alkalischen Lösung durch Kochsalz aus. Er kommt als

Alkaligelb R: (D.) in den Handel, und ist ein braungelbes, in Wasser gelb, in Schwefelsäure braunroth lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure ein braungelber, durch Natronlauge ein orangegelber Niederschlag gefällt wird. Es dient zum Färben von Baumwolle oder Leinen, indem man dem Bade 5 % Kochsalz, 10 % Glaubersalz und 3 % Seife zusetzt, und auch von Wolle. Die Echtheit der Färbungen ist eine recht mässige; trotzdem wird es für manche Sachen mit Vortheil angewandt. — Sch.-Jul. III. 120; Lehne, Ergänzungen Nr. 38.

Pat. 61742, (D.): Ganz ähnlich dem Vorhergehenden ist die Combination: b. Thioxylidinsulfosäure. NH [n = n. Benzidin-azo] b. Salicylsäure. OH.

Pat. 74629, (D. H.): V. z. D. v. substantiven Azofarbstoffen mittelst Dioxydiphenylmethans. Vom 8. Oct. 1892 ab; ausgelegt 9. März 1893; ertheilt 7. März 1894.

Patentanspruch: V. z. D. v. substantiven Baumwollfarbstoffen, welche Dioxydiphenylmethan als Componente enthalten, durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan in Abänderung des durch Pat. 40954 (S. 416) geschützten Verfahrens mit den aus folgenden Körpern entstehenden Zwischenproducten:

1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Sulfanilsäure;	färbt:	gelb
1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Naphthionsäure;	„	gelbbraun
1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Naphthionsäure;	„	roth
1 Mol. Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) + 1 Mol. Sulfanilsäure;	„	orange
1 Mol. Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) + 1 Mol. Naphthionsäure.		

Das für einige Handelsmarken wichtig gewordene Dioxydiphenylmethan wird dargestellt, indem man 1 Mol. Formaldehyd in wässriger Lösung auf 2 Mol. geschmolzenes Phenol in Gegenwart von Salzsäure einwirken lässt. Substantive Baumwollfarbstoffe gewinnt man mit seiner Hülfe, indem man (aa) Zwischenproducte in ätzalkalischer Lösung mit einem Aequivalent des genannten Componenten zusammenlegt.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin oder 24,4 kg Dianisidin werden in 600 l Wasser unter Zusatz von 60 kg Salzsäure 21° B. gelöst und mittelst 14 kg Nitrit tetrazotirt. Die Tetrazolösung lässt man in eine auf 500 l gestellte Lösung von 19,5 kg sulfanilsaurem Natron und 50 kg Natriumacetat unter gutem Umrühren einfliessen. Nach etwa 3 Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes: b. Sulfanilsr. . NH [n = n. Benzidin. n = n] beendet. Dann trägt man es ein in eine Lösung von 20 kg Dioxydiphenylmethan, 7 kg kaustischer Soda und 50 kg kohlensaurem Natron in 500 l Wasser. Nach einstündigem Rühren kocht man auf und salzt den Farbstoff b. Sulfanilsr. . NH [n = n. Benzidin- bez. Dianisidin-azo] b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ aus.

Er bildet ein dunkelrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver, welches ungebeizte Baumwolle gelb, bez. gelbbraun anfärbt. Diese und ähnliche Farbstoffe besitzen die bemerkenswerthe Eigenschaft, als primäre Componenten fungiren zu können, d. h. sie sind im Stande, noch ein zweites Molecül Diazoverbindung in sich aufzunehmen, um Körper zu bilden von nachstehender, allgemeiner Formel:

R [azo-D-azo] b. pr. Dioxydiphenylmethan $(OH)_2$ {azo-A.}

Pat. 80095, (A.): Fünfter Zusatz zu Pat. 40954 (S. 416): Tetrazotirtes Benzidin oder Tolidin wird mit Aethylbenzyl-, bez. Methylbenzylanilinsulfosäure zu einem Zwischenkörper verbunden, und dieser combinirt mit Phenol, Resorcin, o-Kresol, Salicylsäure, o-, m- oder p-Kresotinsäure. Die neuen Körper färben ungebeizte Baumwolle orange bis bläulich roth; vergl. b. OH (aa) n. NH_2. Fbst., S. 506. — Patentanmeldung: O. 904, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M.: V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylchlorid und Sulfosäuren von m-Diaminen. Zweiter Zusatz zu Pat. 40905. Vom 23. März 1887. Versagt.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung je eines Molecüls von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen auf 1 Mol. der im Patentanspruch des Pat. 40905 genannten m-Diamine — m-Phenylen-, Toluylen-, Xylilendiamin — und Combination der so erhaltenen Verbindungen mit Salicylsäure.

2. V. z. D. v. Farbstoffen durch Einwirkung je eines Molecüls von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylchlorid auf 1 Mol. Salicylsäure und Combination dieser Zwischenproducte mit 1 Mol. der Sulfosäuren der im Patentanspruch des Pat. 40905 genannten Metadiamine; s. 1.

Die Combinationen sind gelbroth und bei weitem nicht mehr so säureempfindlich wie diejenigen der Patentanmeldung O. 827 (S. 415). Dass

auch hier die Patentirung versagt wurde, ist ebenso zu beurtheilen wie in Patentanmeldung O. 905; s. b. NH_2 (aa) n. NH_2. Fbst., S. 507. —

III. Art: b. OH (aa) b. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 93).

Pat. 65 055, (By.): b. pr. m-Amidophenol. NH_2. OH [azo-Benzidin-azo] b. pr. Resorcin. $(OH)_2$. Die Bildung des Zwischenproductes wird in essigsaurer, diejenige des (aa) Disazofarbstoffes in alkalischer Lösung vorgenommen. — 71 182, (O.): Die Combination: b. pr. Resorcin. $(OH)_2$ [azo-Tolidin-azo] b. Amidophenolslfs. III. OH. NH_2 dient als Zwischenproduct zur Erzeugung primärer Disazofarbstoffe II. Ord. Vergl. (n) b. OH. pr. (zw.). Fbst. II. Ord. S. 240.

Pat. 78 625, (By.): V. z. D. v. gemischten Disazofarbstoffen unter Verwendung von Oxycarbonsäuren. Dritter Zusatz zu Pat. 31 658 (S. 410). Vom 14. Juni 1884; 18. Mai 1893; 22. Nov. 1894.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 44 797 (S. 487), darin bestehend, dass man auf die Zwischenproducte, welche durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. einer Benzol-oxycarbonsäure entstehen, an Stelle der im Pat. 44 797 genannten Componenten hier 1 Mol. der Amidophenolsulfosäure des Pat. 74 111 einwirken lässt.

2. Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen folgender p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl (gemäss Pat. 50 983, S. 497), Diamidodiphenylenoxyd (gemäss Pat. 51 570) und Diamidoditoluylenoxyd (gemäss Pat. 54 154), sowie der folgenden Oxycarbonsäuren: Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure. —

Die angewandte Amidophenolsulfosäure III besitzt nach den bisherigen Anschauungen die Constitution $NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4$; sie entsteht durch Verschmelzen der sulfurirten Metanilsäure mittelst Aetzalkalien nach dem Verf. des Pat. 74 111. Die orangefarbenen b. OH (aa) b. NH_2. OH Disazofarbstoffe, die mit ihrer Hülfe dargestellt werden können, zeichnen sich durch grosse Färbekraft, Seifenbeständigkeit und relative Lichtechtheit aus. Dabei besitzen sie noch die werthvolle Eigenschaft, sich auch auf Wolle in saurem Bade oder mittelst Chrombeizen fixiren zu lassen.

Beispiel: 18,4 kg Benzidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung verwandelt. Die Tetrazolösung lässt man alsdann in eine alkalische Lösung von 13,8 kg Salicylsäure in ca. 500 l Wasser einlaufen. Zu dem in kurzer Zeit in Form eines braunen Niederschlages sich

abscheidenden Zwischenproductes: b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-n = n] giebt man 18,9 kg der Amidophenolsulfosäure III, lässt einige Stunden stehen, wärmt sodann auf 70° C. auf, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. — Die Amidophenolsulfosäure kann man auch in saurer Lösung kuppeln, nur geht die Vereinigung etwas langsamer vor sich. Nach dem Erwärmen übersättigt man mit Soda und verfährt weiter wie angegeben.

Verwendet man an Stelle von Salicylsäure: o-, m- oder p-Kresotinsäure, so erhält man ganz ähnliche, etwas mehr orange färbende Körper. Gleichfalls kaum geändert wird der Farbenton, wenn man an Stelle von Benzidin äquivalente Mengen anderer p-Diamine setzt.

Pat. 86 009; vergl. (n) b. NH_2. pr. (zw). Farbst. II. Ord. S. 247.

IV. Art: b. NH_2 (aa) b'. NH_2. Farbst. I. Ord. (I. 93).

Pat. 38 664, (By.): Benzidinmonosulfosäure plus 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, deren Mono- und Disulfosäuren, sowie den alkylirten Substitutionsproducten dieser Körper, und Combination des entstandenen Zwischenkörpers mit einem anderen der genannten Componenten (S. 443). — 40 247, (By.): Tetrazodiphenyl wird combinirt mit 1 Mol.: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Phenylen-, Toluylen-, Xylylendiamin und der Zwischenkörper gekuppelt mit 1 Mol. eines anderen der genannten Componenten. — Der Patentanmeldung O. 905 (O.) wurde die Patentirung versagt: Tetrazodiphenyl oder -ditolyl plus 1 Mol. der Sulfosäuren des m-Phenylen-, m-Toluylen- und m-Xylylendiamins und 1 Mol. m-Amidobenzolsulfosäure (S. 507). —

V. Art: b. NH_2 (aa) b. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 93).

Pat. 71 182, (O.); vergl. (n) b. OH. pr. (zw). Farbst. II. Ord. S. 240. — Der Zwischenkörper: b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Tolidin-azo] auxo. b. Amidophenolsulfosäure III. NH_2. OH dient zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen II. Ord. — 86 009; vergl. (n) b. NH_2. pr. (zw). Farbst. II. Ord. S. 247.

II. Gattung: b (aa) n. Disazofarbstoffe. I. Ord. (I. 94).

Wie wir wissen, erzeugen die Componenten der Benzolreihe, gekuppelt mit (aa) Tetrazoverbindungen, im Allgemeinen gelb bis orange oder braun färbende Disazofarbstoffe, während diejenigen der Naphtalinreihe rothe, blaue und violette hervorbringen. Schon aus diesen Thatsachen kann man ohne Weiteres schliessen, dass die gemischten b (aa) n. Disazofarbstoffe gegenüber den genannten Verbindungen von untergeordnetem Interesse

sein müssen, da ihre Nüancen von beiden Componentenreihen je etwas an sich haben werden, und demzufolge weniger rein und schön sein müssen als jene. Thatsächlich leiden sie alle an diesem Uebelstande. Von grösserem technischen Interesse sind eigentlich nur diejenigen Combinationen, in denen (aa) Tetrazoverbindungen einerseits mit Salicylsäure oder Resorcin, andererseits mit Aminen oder ganz vereinzelt mit Naphtolderivaten zusammengelegt worden sind.

I. Art: b. OH (aa) n. OH. Farbst. I. Ord. (I. 94).

Pat. 38 664, (By.): Tetrazodiphenylmonosulfosäure plus 1 Mol. Phenol, Resorcin und 1 Mol. 1. oder 2. Naphtol, 1. oder 2. Oxynaphtoësäure oder deren Mono- und Disulfosäuren. — 40 247, (By.): 1 Mol. Tetrazodiphenoläther wird gekuppelt mit 1 Mol. Phenol, Kresol oder Dioxybenzol und das entstandene Zwischenproduct weiter zusammengelegt mit 1. oder 2. Naphtol, Dioxynaphtalin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren. — 40 954, (A.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl plus 1 Mol. Phenol, Resorcin, Salicylsäure, Oxynaphtoësäure und 1 Mol. 1. oder 2. Naphtolsulfosäure oder 2. Naphtoldisulfosäure. — 43 493, (A.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl plus 1 Mol. Naphtol. 4. 8. disulfosäure und 1 Mol. Phenol (S. 510). — 44 650, (By.): b. Phenole. OH [azo-Diamidodiphenoläther-azo] n. N'olsulfosäure. OH (erhalten durch Verschmelzen von Armstrong's Naphtalindisulfosäure).

Pat. 44 797, (By.): Neuerungen in dem V. z. D. gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure. Zusatz zu Pat. 31 658 (S. 410). Vom 23. April 1887 ab; ausgelegt 3. Mai 1888; ertheilt 15. Aug. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. v. gelben bis braunrothen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl, bez. Tetrazoditolyl, zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure zu Zwischenproducten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten, combinirt und dieselben dann mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, α-Naphtylaminsulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure, Phenol, Resorcin, den bekannten α-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtolmonosulfosäuren, β-Naphtoldisulfosäure G oder β-Naphtoldisulfosäure R zu Farbstoffen vereinigt.

Unter dieses Patent fallen eine Reihe guter Farbstoffe, deren Werth darin besteht, dass sie chromgebeizte Wolle licht- und walkecht anfärben. Es sind das namentlich Tuchorange, Tuchbraun röthlich, Tuchbraun gelblich und Benzoorange R: vergl. b. OH (aa) n. NH_2. Fbst. I. Ord.

Tuchbraun röthlich: (By.); (L.), ist das Natriumsalz der Combination: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH, erfunden 1888 von Frank & Duisberg und gleichzeitig von G. Schultz. Seine Darstellung ist analog derjenigen von Tuchorange (Pat. 44 797), nur dass das Zwischenproduct: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-n = n] hier mit der nöthigen Menge 1 . 4 . N'olsulfosäure zusammengelegt wird. Es wird zum Färben von Wolle verwandt, nachdem man sie zunächst mit 3% Kaliumbichromat und 1% Schwefelsäure vorgebeizt hat. Die ziemlich walkechten Färbungen sind gegen Licht nicht besonders beständig. — T. ist ein dunkelrothbraunes Pulver, mit brauner Farbe in Wasser löslich. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen braunen Niederschlag, ebenso concentrirte Natronlauge. Schwefelsäure löst den Farbstoff blauviolett, Wasserzusatz erzeugt eine rothbraune Fällung. Sch.-Jul. III. 193; Lehne Nr. 141; Handb. 861; Lefèvre 289; Friedl. II. 353.

Tuchbraun gelblich: (By.); (L.), ist das Natriumsalz der Combination: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 2 . 7 . Dioxynaphtalin . $(OH)_2$, dargestellt im Jahre 1888 von Frank & Duisberg. In reinster Form erhält man es, wenn man den Zwischenkörper: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-n = n] nicht in alkalischer, sondern in ganz schwach essigsaurer Lösung mit der äquivalenten Menge 2 . 7 . Dioxynaphthalin combinirt. Man filtrirt die schwer lösliche Farbsäure ab, wäscht gut mit Wasser aus, presst, trocknet, mischt mit der nöthigen Menge calcinirter Soda und vermahlt das Ganze zu einem äusserst feinen Pulver. Es ist dunkelmissfarbig, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter mit brauner Farbe löslich. Daraus scheidet Salzsäure einen braunen, Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag ab. Concentrirte Schwefelsäure löst T. rothviolett. Wasserzusatz erzeugt eine braune Fällung. Anwendung findet es wie Tuchbraun röthlich. Sch.-Jul. III. 194; Lehne Nr. 142; Handb. 861; Lefèvre 289; Friedl. II. 353.

Pat. 45 342, (A.): Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl plus 1 Mol. 1 . N'ol . 4 . 8 . disulfosäure plus 1 Mol. Resorcin. — 46 134, (C.): Tetrazooxydiphenyl oder -phenyltolyläther wird zunächst gekuppelt mit 1 Mol. Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure, Kresol und dann mit 1 . oder 2 . Naphtol oder deren Sulfosäuren (S. 426). — 50 983, (By.): Man lässt die Tetrazoverbindung von Diamidophenyltolyl einwirken auf 1 Mol. Salicylsäure oder m-Oxytoluylsäure und das entstandene Zwischenproduct auf 1 . oder 2 . Naphtol, 1 . 5 ., 2 . 6 ., 2 . 7 . oder 2 . 8 . Naphtolmonosulfosäure, 1 . Naphtoldisulfosäure R (Pat. 45 776) oder 2 . N'ol . 3 . 6 . disulfosäure (S. 497). — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol.

1 . N'oldisulfosäure Pat. 45 776, 1 . 8 . oder 1 . 7 . Dioxynaphtalin und deren Sulfosäure, oder aber man combinirt zunächst mit 1 Mol. 1 . 4 . Naphtolsulfosäure und dann mit 1 Mol. Phenol oder Resorcin.

Pat. 52 183, (By.): Verfahren zum Drucken und Färben mit gemischten Salicylsäure-, bez. Kresolcarbonsäuredisazofarbstoffen. Vom 16. Febr. 1889 ab; ausgelegt 24. Oct. 1889; ertheilt 23. April 1890.

Patentanspruch: Verfahren zum Drucken und Färben von gemischten Salicylsäure- bez. Kresolcarbonsäurefarbstoffen, darin bestehend, dass man diese Farbstoffe, unter welchen die Combinationen von je 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther mit je 1 Mol. Salicylsäure und m-Kresolcarbonsäure und je 1 Mol. der folgenden Naphtolsulfosäuren: α-Naphtolmonoslfs. (Piria & Clève-Witt), α-Naphtoldislfs. (Berliner & Schöllkopf), β-Naphtolmonoslfs. (Schäffer, Bayer, F-Säure), β-Naphtoldislfs. (R-, G-, F-Säure) zu verstehen sind, in neutraler Verbindung unter Zusatz eines Chromsalzes druckt, oder mit ihnen mit Chrom vorgebeizte Wolle färbt, oder die auf bekannte Weise mit ihnen gefärbte Wolle nachträglich mit einer Lösung eines Chromsalzes behandelt.

Das Verfahren ist besonders wichtig für Benzoorange R, Chrysamin, Diaminechtroth, Tuchbraun röthlich, Tuchbraun gelblich und Tuchorange, da die Chromlacke dieser Farbstoffe gegenüber den nicht chromirten Färbungen einen hohen Grad von Echtheit besitzen. Sie werden demgemäss häufig dort verwandt, wo diese sonst zurückstehen müssten, wie z. B. bei mit Weiss verwebter Waare, die einer starken Walke zu unterwerfen ist. — Friedl. II. 353; Franz. Pat. 195 132 u. s. w.

Pat. 53 494, (By.): Neuerung in dem durch die Pat. 35 341 (S. 420), 40 954 (S. 416), 43 493 (S. 510) und 45 342 geschützten V. z. D. rothbrauner, violetter und blauer, direct färbender Azofarbstoffe. Vom 27. Nov. 1888 ab; ausgelegt 5. Sept. 1889; ertheilt 30. Juli 1890.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Pat. 35 341, 40 954, 43 493 und 45 342 geschützten V. z. D. von rothbraunen, violetten bis blauen, direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der in den Pat. 35 341, 40 954, 43 493 (S. 510) und 45 432 angewandten Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Diamidodixylys diejenige des homologen Diamidophenyltolys des Pat. 52 839 einwirken lässt:

1. auf 2 Mol. eines Phenols und deren Sulfosäuren, wobei unter Phenolen verstanden sind: Phenol, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonoslfs. (Clève), β-Naphtolmonoslfs. F (Pat. 42 112), α-Naphtoldislfs. (Pat. 45 776), β-Naphtoldislfs. F (Pat. 44 079) und $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin (Pat. 41 934);

2. auf je 1 Mol. einer Naphtolslfs., als α-Naphtolmonoslfs. (Clève), β-Naphtolmonoslfs. F (Pat. 42 112), α-Naphtoldislfs. (Pat. 45 776) und β-Naphtoldislfs. F (Pat. 44 079), zur Darstellung eines sogen. Zwischenproductes und dann auf je 1 Mol. eines Amins, Phenols und deren Sulfosäuren, als: m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Sulfanilsäure, α- und β-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonoslfs. (Witt), β-Naphtylaminmonoslfs. F (Pat. 43 740), Resorcylsäure, α-Oxynaphtoësäure und die im Anspruch 1 aufgezählten Phenole. — Man vergl. b . OH (aa) b . OH ; n . OH (aa) n . OH ; b . NH_2 (aa) n . OH ; n . OH (aa) n' . OH und n . OH (aa) n . NH_2 . Farbst. —

Pat. 54 084, Kl. 22, Leop. Casella & Co., Frankfurt a/M. V. z. D. eines rothen Disazofarbstoffes. Vom 28. Juli 1889; ausgelegt 24. Oct. 1889; ertheilt 24. Sept. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. eines scharlachrothen Farbstoffes, indem man ein basisches Salz desjenigen Körpers, welcher nach dem im Pat. 40 954 (S. 416) geschützten Verfahren durch Combination mit 1 Mol. 2 . Naphtol . 6 . 8 . dislfs. und 1 Mol. Phenol entsteht, mit Aethylhalogen oder -sulfat erhitzt.

Während der nicht alkylirte Farbstoff: n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH [azo-Benzidin-azo] b . pr . Phenol . OH in Folge seiner trüben Nüance und grossen Unbeständigkeit vollkommen ohne färberischen Werth ist, ist die von Weinberg 1889 erfundene, alkylirte Combination: n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH [azo-Benzidin-azo] b . Phenol . o . alkyl. gegen Säuren und Alkalien durchaus unempfindlich und erzeugt auf ungebeizter Baumwolle, sowie auf Wolle und Seide im sauren, neutralen oder alkalischen Bade ein prachtvolles Gelbroth. Durch diese Eigenschaften zeichnet sich der Farbstoff vor den bis dahin bekannten rothen, substantiven vortheilhaft aus. Er kommt als

Diaminscharlach B: (C.); Diaminscharlach 3 B; Ecarlate diamine: (M. L.) in den Handel. Man gewinnt ihn, indem man den aus 18,4 kg Benzidin, 40 kg 2 . n'ol . 3 . 6 . disulfosaurem Natron und 10 kg Phenol erhaltenen noch feuchten Farbniederschlag unter Zusatz von 4,5 kg Aetznatron in 200 l Wasser plus 200 l Alkohol löst, 12 kg Bromäthyl hinzugiebt und im geschlossenen Gefäss 24 Stunden auf 60° C. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Diaminscharlach in glänzenden Krystallen ab. Verwendung siehe oben! Die Echtheit der Färbungen lässt sehr zu wünschen übrig, da sich eine Probe nach 6tägiger Einwirkung von Septemberwitterung stark verändert hatte. — D. ist ein röthlich krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht mit rother Farbe löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäurezusatz braunroth, verändert sich aber nicht durch Natronlauge. Es löst sich in Schwefelsäure violett,

beim Verdünnen entsteht eine braune Lösung. — Sch.-Jul. III. 184; Lehne Nr. 139; Handb. 599; Friedl. II. 385; Hummel-Kn. 312; Nietzki II. 73; Lefèvre 287, 412, 470, 471; Amer. Pat. 426 345; Engl. Pat. 12 560/89; Franz. Pat. 200 152.

Pat. 54 154, (By.): Diamidoditoluylenoxyd plus 1 Mol. Salicylsäure plus 1 Mol. Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus G-Salz oder 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs. —

Pat. 55 798, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. V. z. D. gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin bez. Tolidin und o-Oxy-p-toluylsäure. Vom 13. Aug. 1889 ab; ausgelegt 24. Juli 1890; ertheilt 28. Jan. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. gelber bis braunrother, gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle von Salicylsäure in dem Verfahren des Pat. 44 797 (S. 487) hier 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure COOH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 auf 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid oder Tetrazoditolylchlorid zur Darstellung sogenannter Zwischenproducte einwirken lässt und dieselben dann mit den folgenden Farbstoffcomponenten combinirt:

m-Sulfanilsäure (rothstichig gelb),
Diphenylaminsulfosäure (rothgelb),
α-Naphtylaminmonosulfos. (Piria) (gelbroth),
α-Naphtylamindisulfosäure (Dahl) (gelbroth),
β-Naphtylaminmonosulfos. (Brönner) (roth),
β-Naphtylamindisulfosäure R (roth),
Phenol (gelb),
Resorcin (gelbroth),
Resorcylsäure (gelbroth),
α-Naphtolmonosulfsäure (Piria und Laurent) (braunroth),
α-Naphtoldisulfos. (Schöllkopf'sche und die des Pat. 45 776) (braunroth),
β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer (braunroth), Bayer (braunroth) und F-Säure (braunroth)),
β-Naphtoldisulfosäure (R-, G- und F-Säure) (gelbroth),
α-Naphtolcarbonsäure (braunroth),
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalin (braun),
$\alpha_1 - \beta_1$-Dioxynaphtalin (unter Benutzung des durch Pat. 49 979 (S. 146) geschützten Verf.) (braun),
$\beta_1 = \beta_1$-Dioxynaphtalinslfs. (braun),
Dioxynaphtalinsulfosäure aus R-Salz (braun).

Vergl. b . OH (aa) b' . OH; b . OH (aa) b . NH_2 und b . OH (aa) n . NH_2 . Farbst. —

Pat. 59 216, (C.): Alkylirung von b . OH (aa) n . OH . Farbst. mittelst Chlorbenzyl; Zusatz z. Pat. 54 084: Diaminscharlach.

Pat. 59 855, (A.): V. z. D. gemischter Disazofarbstoffe. Vom 20. Jan. 1891 ab; ausgelegt 18. Juni 1891; ertheilt 14. Oct. 1891.

Patentansprüche: 1. V. z. D. eines rothen Farbstoffes durch Vereinigung des aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldislfs. G entstehenden Zwischenproductes mit dem Phenoläther der Salicylsäure.

2. Alkylirung des nach Patentanspruch 1 erhaltenen Farbstoffes durch Einwirkung der Halogenderivate oder Sulfate des Methyls und Aethyls oder durch Behandeln mit Benzylchlorid.

Die Combination des Patentanspruches 1: n . 2 . N'ol . 3 . 8 . dislfs.. OH [azo-Benzidin-azo] b . Salicylsäurephenyläther (COO . C_6H_5 . OH) geht in bekannter Weise vor sich. Zur Aetherificirung der OH-Gruppe des Salicylsäurerestes digerirt man bei 60—70° C. 12 Stunden lang die alkalische Lösung des Farbstoffes in Alkohol mit dem $1^1/_2$fachen Aequivalent Bromäthyl. Der äthylirte Farbstoff wird durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem leichter löslichen nicht äthylirten Rest gereinigt. Er dient zum Färben von Baumwolle und Wolle; die Färbungen zeichnen sich durch grosse Reinheit des Tones aus. Von dem Diaminscharlach unterscheidet es sich dadurch, dass es eine Carboxyphenylestergruppe mehr enthält.

Pat. 61 947, (By.): Tetrazodiphenyl, -tolyl oder -phenyltolyl wird zunächst gekuppelt mit 1 Mol. Phenol oder Resorcin und dann mit 1 Mol. 1 . Naphtol . 4 . 8 . dislfs. — 63 952, (By.): Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. Phenol, Resorcin, Salicylsäure, o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs.

Pat. 72 867, (J.): V. z. D. eines rothen, gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin. Vom 23. Juli 1892 ab; ausgelegt 2. Jan. 1893; ertheilt 15. Nov. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. eines licht-, luft-, säure- und walkechten, sowie gegen das Chloren und Schwefeln beständigen rothen Disazofarbstoffes, des Natronsalzes von Salicylsäureazo-mono-o-nitro-diphenyl-α_1 α_2-naphtolmonoslfs., darin bestehend, dass man gemäss Pat. 44 797 (S. 487) 1 Mol. der Tetrazoverbindung desjenigen Mononitrobenzidins, welches durch Nitrirung einer Auflösung von Benzidinsulfat, in conc. Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure entsteht, mit 1 Mol. Salicylsäure vereinigt und das erhaltene Zwischenproduct hierauf mit 1 Mol. α-Naphtol-α-sulfosäure (Névile & Winther) combinirt.

Nitrirt man Benzidin im Gegensatz zum Diacetylbenzidin in conc. schwefelsaurer Lösung bei niederer Temperatur mit 1 Aequivalent HNO_3, so erhält man ein Mono-o-nitro-p-diamidodiphenyl, welches tetrazotirt und mit 1 Äquivalent Salicylsäure und 1 Aequivalent 1 . 4 . N'olslfs. combinirt, einen schwerlöslichen ponceaurothen Azofarbstoff liefert, der das durch

seine Echtheit hervorragende Anthracenroth des Handels darstellt. Da ein unsymmetrisch constituirtes Benzidin vorliegt, so ist es natürlich nicht gleichgültig, welcher der beiden genannten Componenten zuerst eingeführt wird. Es müssen zwei stellungsisomere Verbindungen entstehen, wenn man zuerst mit Salicylsäure und dann mit 1.4.N'olsfs. kuppelt, oder aber wenn man die Reihenfolge umkehrt. Der werthvollere Farbstoff bildet sich durch erstmaliges Zusammenlegen mit Salicylsäure. Es wäre interessant zu untersuchen, welchen Einfluss die Nitrogruppe auf das Combinationsvermögen der Tetrazoverbindung ausübt, d. h. welche der beiden Diazogruppen in ihrer relativen Stellung zur NO_2-Gruppe die grösste Activität besitzt.

Darstellung von Anthracenroth: b.Salicylsäure.OH [azo-o-Nitro-p-diamidodiphenyl-azo] n.1.4.N'olslfs..(OH): 3,435 kg Mononitrobenzidin werden mit 35 l Wasser zu einer Paste angerührt; man giebt 4,5 kg Salzsäure, 30 %, hinzu und tetrazotirt bei 5—10° C. mit ca. 2,1 kg Natriumnitrit in 20 %iger Lösung. Es ist vortheilhaft, auf deutliche „Nitritreaction" zu titriren, da ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure im weiteren Verlauf der Farbstoffbildung durchaus keinen Schaden stiften kann. Die Tetrazoflüssigkeit lässt man in eine eiskalte Lösung von 2,2 kg Salicylsäure und 8 kg calc. Soda in 20 kg Wasser einfliessen. Wenn nach ca. 1stündigem Rühren die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, lässt man eine titrirte Lösung von 4 kg 1.4.n'olsulfosaurem Natron einlaufen, wobei die Temperatur 10° C. nicht überschreiten soll. Nach 12stündigem Rühren erwärmt man auf 20° C., lässt 24 Stunden langsam rühren, kocht dann auf und salzt nun aus.

Anthracenroth, von Gnehm & Schmid erfunden, ist ein braunrothes, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliches Pulver. Die wässrige Lösung ist gelbroth. Salzsäurezusatz erzeugt in ihr einen rothen, flockigen Niederschlag, während Natronlauge keine Veränderung hervorruft. Es löst sich in conc. Schwefelsäure carmoisinroth, beim Verdünnen entsteht ein rothbrauner Niederschlag; Wolle wird in saurem Bade ponceauroth gefärbt. Die Färbungen sind echt gegen Licht, Seife und Walken, sowie gegen Chloren und Schwefeln. — Sch.-Jul. III. 198; Färberzeitung 1894, Nr. 10, 151; Handb. 732; Friedl. III. 644; Amer. Pat. 493 583; Franz. Pat. 223 176; Engl. Pat. 13 475/1892; Ber. 1894, Ref. 329; Lefèvre 295.

Pat. 77 160, (J.): V. z. D. eines rothen, gemischten Disazofarbstoffes aus Mono-o-nitrobenzidin. Zusatz z. Pat. 72 867 (S. 492). Vom 23. Juli 1892; ausgelegt 24. Dec. 1892; ertheilt 11. Sept. 1894.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 72 867 (S. 492) zur Darstellung eines licht-, luft-, säure- und walkechten, sowie gegen das Chloren und Schwefeln beständigen rothen Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass man gemäss Pat. 55 798 (S. 491) 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus Mono-o-nitrobenzin mit 1 Mol. o-Kresotinsäure vereinigt und das erhaltene Zwischenproduct hierauf mit 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$ - Naphtolsulfosäure (Névile-Winther) combinirt.

Man gewinnt den b, OH (aa) n . OH . Disazofarbstoff:

b . o-Kresotinsäure . OH [azo-Mono-o-nitrobenzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH,

indem man die aus 3,02 Theilen Mono-o-nitrobenzidin zu erhaltende Tetrazoverbindung zunächst in die abgekühlte, sodaalkalische Auflösung von 1,5 Theilen o-Kresotinsäure einträgt und so lange rührt, bis sich das unlösliche Zwischenproduct b . o-Kresotinsäure . OH [azo-Mononitrobenzidin . n = n . Cl] abgeschieden hat. Hierauf werden 25 Theile 1 . 4 . Naphtolsulfosäure in 10 %iger Lösung hinzugegeben, und wiederum lässt man einige Stunden rühren und wärmt schliesslich langsam auf. Der Farbstoff wird ausgesalzen. Er bildet getrocknet ein rothbraunes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver und färbt Wolle mit „Weinsteinpräparat“ oder auf Chrombeize ponceauroth. Er soll hervorragende Walkechtheit besitzen.

Pat. 81 036, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld: V. z. D. eines gemischten Disazofarbstoffes aus m-Nitrotolidin. 6. Febr. 1894; 23. April 1895.

Patentanspruch: V. z. D. eines gemischten Disazofarbstoffes mit Hülfe von Mononitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$), darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung der genannten Diamidobase nach dem Verfahren des Pat. 44 797 (S. 487) bez. 72 867 (S. 492) zuerst mit 1 Mol. Salicylsäure combinirt und auf das erhaltene Zwischenproduct 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure (Névile-Winther) einwirken lässt.

Die Combination erzeugt auf gebeizter und ungebeizter Wolle sehr klare, blaustichig rothe Nüancen, die sich durch hervorragende Echtheit gegen Säure und Wäsche, Licht und Walke auszeichnen, und in dieser Beziehung den Farbstoffen des Mononitrobenzidins, Pat. 72 867, nahestehen. Das m-Nitrotolidin ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$) wird erhalten durch Behandeln einer Lösung von 1 Mol. Tolidinsulfat in der 6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Kalisalpeter oder der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure von 15—20° C.

Pat. 82 283, (C.): Combination der Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 2 . Chlor . 8 . naphtol . 6 . sulfosäure. — 87 484; vergl. n . OH (aa) n . OH . Fbst., S. 436: Kalle & Co. in Biebrich a/Rh.: b . Salicylsäure . OH [azo-Mono-o-nitrobenzidin-azo] n . 2 . Naphtol . OH wird durch Behandeln mit sulfirenden Mitteln in einen wasserlöslichen Farbstoff übergeführt, welcher Wolle walk- und lichtecht anfärbt. —

Hier reihen sich an die versagten Patentanmeldungen: A. 2342, (A.): Verfahren zur Ueberführung des nach Pat. 40 954 (S. 416) erhältlichen Farbstoffes: b . pr . Phenol . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . Naphtol . 4 . 8 . disulfosäure . OH in einen gegen Alkalien beständigeren Farbstoff, indem man ihn mit Alkalien und Aethylenbromid erhitzt.

Patentanmeldung C. 3327, (C.): Verfahren zur Erzeugung eines rothen Disazofarbstoffes auf der Baumwollfaser. Vom 4. Juni 1890 ab; ausgelegt 17. Juli 1890; Febr. 1891 versagt.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung eines echten, rothen Farbstoffes auf der Faser, indem man Diazodiphenyloxyazobenzol (??) auf der Faser auffärbt und die gefärbte Faser mit alkalischer β-Naphtollösung behandelt oder auf der mit Naphtol imprägnirten Faser mittelst Diazodiphenyloxyazobenzol (!!) die Färbung hervorbringt.

Während in alkalischer Lösung der Zwischenkörper: b . Phenol . OH [azo-Benzidin . n — n] sehr unbeständig ist, erhält man durch starkes Uebersättigen mit Salzsäure das gelbe Chlorhydrat von der Formel: b . Phenol . OH [azo-Benzidin . n == n] Cl, der sehr beständig ist und zum Färben von Baumwolle benutzt werden kann, indem man in seine wässrige Lösung mit Türkischrothöl vorgebeizte Baumwolle hineinbringt. Das gelbgefärbte Gewebe wird dann durch eine alkalische Lösung von β-N'ol gezogen, wodurch sich sofort der scharlachrothe Farbstoff entwickelt. Praktische Verwendung hat dieses Verfahren nicht gefunden.

H. 11 753, Dr. F. von Heyden in Radebeul: Tetrazodiphenyl oder -ditolyl plus 1 Mol. Salicyl- oder o-, m-, p-Kresotinsäureamid, -anilid u. s. w.

II. Art: b . OH (aa) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 94).

Pat. 38 664, (By.): Benzidinmonosulfosäure (vergl. b . NH_2 (aa) b . NH_2 . Fbst., S. 443) plus 1 Mol. Phenol plus 1 Mol. Naphtylamin oder Naphtylaminsulfosäure. — 39 096, (A.): Combination des Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphthionsäure mit Phenolen: Congoroth 4R, Congo 4R, Congo 4R (A.), (By.), (L.); Rouge Congo

4 R (R. F.) ist das Natronsalz der 1886 von Pfaff erfundenen Combination: n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . ind. [azo-o-Tolidin-azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$. Es ist ein braunes, in Wasser braunroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen violetten und Essigsäure einen braunen Niederschlag fällen. Baumwolle wird im Seifenbade schmutzig roth gefärbt, die Färbung ist indessen sehr säure- und lichtempfindlich. — Sch.-Jul. III. 213; Lehne Nr. 157; Handb. 596; Schultz, Chem. II. 2, 316; Friedl. I. 476; Lefèvre 341.

Pat. 40 247, (By.): 1 Mol. Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. Phenol, Kresol oder Dioxybenzole und 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder deren Sulfosäuren. — 41 095, (A.): Benzidin oder Tolidin werden tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. Phenol und 1 Mol. 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . disulfosäure. — 43 196, (By.): Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther plus 1 Mol. Phenole und 1 Mol. Alkyl . 2 . naphtylamin . 7 . sulfosäure. — 44 797, (By.): vergl. b . OH(aa) n . OH . Fbst., S. 487, b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . oder 2 . Naphtylaminsulfosäuren . NH_2 . ind. Unter das Patent fällt das Handelsproduct:

Benzoorange R: (A.), (By.), (L.). Es ist das Natriumsalz der Combination: b . Salicyls. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., 1887 erfunden von Schultze & Duisberg. Zur Erzeugung einer reinen Nünance muss man das Zwischenproduct b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin . n = n] in essigsaurer Lösung zusammenlegen und etwa 2 Tage oder länger rühren lassen. Man kann zur Darstellung des Farbstoffes indessen auch umgehrt verfahren, d. h. 1 Mol. Tetrazodiphenyl in essigsaurer Lösung mit 1 Mol. 1 . 4 . N'aminsulfosäure combinirt, so lange rühren lassen, bis keine freie Tetrazoverbindung in dem Filtrat einer Probe mehr nachweisbar ist und nun das Zwischenproduct: n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin . n = n] mit 1 Aequivalent Salicylsäure in sodaalkalischer Lösung kuppeln. Benzoorange R wird zum Färben von Baumwolle, Leinen, Wolle, Halbwolle, Seide und Halbseide verwandt; es dient auch als Klotzfarbe im Baumwolldruck. Die Färbungen lassen sich mit essigsaurem Zinn gut ätzen; sie verändern sich stark durch Belichtung und verschwinden bei stärkerem Chloren vollkommen. — B. ist ein braunrothes, krystallinisches, in Wasser braunroth lösliches Pulver. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen rothvioletten, Natronlauge einen rothgelben Niederschlag aus. Schwefelsäure löst es violettblau auf. Es dient auch zum Färben von chromgebeizter Wolle. — Sch.-Jul. III. 190; Lehne Nr. 143; Handb. 606; Lefèvre 281.

Pat. 46 134, (C.): Tetrazotirtes Diamidoäthoxydiphenyl (vergl. n . NH_2 (aa) n . NH_2 . Fbst., S. 426) wird gekuppelt mit 1 Mol. Phenol, Salicylsäure, Phenolsulfosäure oder Kresol und dann mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren. — 46 623, (By.): Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure, plus 1 Mol. 2 . Naphtylamin . 7 . sulfosäure, und 1 Mol. Phenol, Salicylsäure, Resorcin (S. 517).

Pat. 50 983, (By.): Neuerung in dem durch die Pat. 31 658 (S. 410), 32 958 (S. 415), 44 797 (S. 487) und 44 906 geschützten V. z. D. gelber bis orangerother und brauner, Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe. Vom 27. Nov. 1888 ab; ausgelegt 25. Juli 1889; ertheilt 22. Jan. 1890.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch die Pat. 31 658, 32 958, 44 797 und 44 906 geschützten V. z. D. gelber bis orangerother und brauner, direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodixylyl diejenige von Diamidophenyltolyl einwirken lässt:

1. auf 2 Mol.: m-Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, m-Xylidin-o-sulfosäure, Salicylsäure, m-Oxytoluylsäure;

2. auf 1 Mol.: m-Sulfanilsäure, S a l i c y l s ä u r e, m - O x y t o l u y l - s ä u r e zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf eines der folgenden Amine bez. Phenole:

[m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin,
m-Sulfanilsäure,
m-Phenylendiaminslfs.,
m-Toluylendiaminslfs.,
Diphenylaminslfs.],
[α-Naphtylamin,
β-Naphtylamin,
α-Naphtylamin-α-monoslfs. (Piria u. Clève),
β-Naphtylamin-β-monoslfs.,
β - Naphtylamin - δ - monosulfosäure (F-Säure),
α-Naphtylamindislfs. S,
β-Naphtylamindislfs. R],
[Phenol,
Resorcin,
Orcin,
Salicylsäure,
m-Oxytoluylsäure],
[α-Naphtol,
β-Naphtol,
α-Naphtol-α-monoslfs. (Clève),
β-Naphtol-α-monoslfs.,
β-Naphtol-β-monoslfs.,
β-Naphtol-δ-monoslfs. (F-Säure),
α-Naphtoldislfs. R (Pat. 45 776),
β-Naphtoldislfs. R].

Das in diesem Patent zum ersten Male zur Farbstoffdarstellung verwandte Diamidophenyltolyl erhält man nach S a n d m e y e r (Amer. Pat. 406 669—70) aus o-Toluidin und Nitrobenzol beim Erhitzen mit pulverisirtem Aetznatron: In einem Kessel mit Rührwerk und Rückflusskühler

werden 40 kg o-Toluidin mit 40 kg Aetznatron auf 180° C. erhitzt, worauf man ganz langsam unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zufliessen lässt. Eine halbe Stunde nach dem letzten Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler hinauf destillirt. Man lässt unter beständigem Rühren erkalten. Das Reactionsproduct, eine braune, ölige Paste, besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von o-Methylazoxybenzol, o-Methylazobenzol, fein vertheiltem Natron und etwas überschüssigem Toluidin. 30 kg dieser Paste werden in 50 kg 50 %igem Alkohol gelöst, zum Kochen erhitzt und langsam 12 kg Zinkstaub hinzugefügt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand in 120 kg Salzsäure eingetragen, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt, und mit Glaubersalz das Sulfat des Diamidophenyltolyls niedergeschlagen. Neben dem Methylbenzidin bilden sich ausserdem Benzidin und Tolidin, deren Trennung nach Pat. 54 112 (cf. Ber. 23, 3222) erfolgt. Eine technische Verwerthung hat das o-Methylbenzidin (Diamidophenyltolyl) nicht gefunden, da die mit seiner Hülfe zu gewinnenden (aa) Disazofarbstoffe einen wesentlichen Vortheil vor denjenigen aus Benzidin und Tolidin nicht zeigen. Ihre Darstellung schliesst sich nach allen Richtungen hin eng an diejenige der homologen Producte an. Sie ist genauer beschrieben worden und unter Patentschutz gestellt durch die Pat. 51 361 (S. 243), 53 494 und 53 986.

Pat. 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. 1.4. Naphtylaminsulfosäure plus Phenol, Resorcin, oder man combinirt zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure und dann mit 1.4. oder 2.7. Naphtylaminmonosulfosäure oder 1. Naphtylamin. 4.6. bez. 4.7. disulfosäure, oder 2. Naphtylamin. 3.6. disulfosäure. — 52 328, (A.): Alkylirt man die Combinationen: b.pr. Phenol. OH [azo-Benzidin oder Tolidin-azo] n. 2. Naphtylamin. 3.6. disulfosäure. NH_2. ind. in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Kochen am Rückflusskühler mit Bromäthyl, so entsteht ein gegen Alkalien nicht mehr empfindlicher Farbstoff, der als Congoorange in den Handel kommt. Es ist von Borgmann 1889 erfunden. Das gelbrothe Pulver ist in Wasser mit gelblich rother Farbe, in Schwefelsäure dunkelblau löslich. Salzsäure erzeugt in seiner wässrigen Lösung einen dunkelbraunen Niederschlag. Der Farbstoff dient zum Orangefärben ungebeizter Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 215; Lehne Nr. 165; Handb. 603; Friedl. II. 356; Engl. Pat. 17 957/1889; Franz. Pat. 160 722; Lefèvre 345.

Pat. 54 154, (By.): Diamidoditoluylenoxyd plus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 1.4. oder 2.7. Naphtylaminsulfosäure, 1. Naphtylamin. 4.6.

bez. 4 . 7 . disulfosäure oder 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . disulfosäure, oder aber man kuppelt zunächst mit 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure und dann mit Phenol. — 55 798, (By.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl plus 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure plus 1 Mol. 1 . 4 . oder 2 . 6 . Naphtylaminsulfosäure, 1 . Naphtylamin . 4 . 6 . oder 4 . 7 . disulfosäure, 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . disulfosäure R (S. 491). — 57 331, (By.): b . Salicylsäure . OH [azo-p-Diamin-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db.

Pat. 58 621, (By.): V. z. D. braunrother, gemischter Disazofarbstoffe. — Vom 7. Aug. 1890 ab. Ausgelegt am 31. März 1891; 29. Juli 1891.

Patentanspruch: V. z. D. braunrother, gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man α-Naphtylamin mit denjenigen Zwischenproducten kuppelt, welche durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure entstehen.

Wennschon die Farbstoffe des Pat. 58 621: b . Salicylsäure . OH [azo-D.-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db an sich ohne besonderen färberischen Werth sind, so haben sie doch als Zwischenproducte für die Darstellung anderer, technisch wichtiger Combinationen, z. B. für Benzograu und Benzoolive, eine beträchtliche Bedeutung, da sie sich, was immerhin auffallend sein dürfte, verhältnissmässig leicht diazotiren lassen. Es mag bemerkt werden, dass bei weitem nicht alle gemischten Disazofarbstoffe, welche 1 . N'amin als zweiten Componenten enthalten, diese Eigenschaft zeigen. Die Combination wird gewonnen, indem man eine eiskalte, fast neutral gemachte Lösung von Tetrazodiphenyl mit einer schwach ätzalkalischen, genau äquivalenten Menge Salicylsäure zu einem „Zwischenkörper“ zusammenlegt. Nachdem die Reaction auf freie Tetrazoverbindung verschwunden ist, macht man neutral oder eben nachweisbar salzsauer und combinirt nun mit genügend Lösung von salzsaurem 1 . N'amin, indem man 12 Stunden lang rührt und die Farbstoffbildung durch Erwärmen auf circa 40^0 zu Ende führt. Dann filtrirt man, wäscht wiederholt mit schwach angesäuertem Wasser nach und verwendet den Farbkörper nicht nur für Färbereizwecke, sondern auch als diazotirbares Amin, und zwar am besten in Pastenform. Er färbt Baumwolle im alkalischen Bade unecht braunroth.

Pat. 61 949, (By.): b . o-Oxy-p-toluylsäure . OH [azo-p-Diamin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen II. Ordnung. — 61 950, (By.): Verwendung der in den Pat. 58 621 und 61 949 genannten Verbindungen zur Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen II. Ordnung. — 64 602, (C.): b . pr . Phenol . OH [azo-Benzidin-azo] n . Diamidonaphtalin-α-dislfs. . $(NH_2)_2$. — 65 262, (By.): b . pr. Phenole . OH [azo-Diamidodiphenyl, -phenyltolyl, -ditotyl, -monoäthoxy-

diphenyl, -diphenoläther-azo] n. Clèves-S. . 1 . 3 ., 1 . 6 . oder 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . db. dienen ebenfalls zur Darstellung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung. — 65 480, (By.): Zwischenproducte entsprechend denjenigen der Pat. 57 331, 58 621, 61 949. — 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 71 015, (By.); desgleichen. — 71 178, (C.): diazotirbare (aa) Disazofarbstoffe werden in saurer Lösung mit Nitrit behandelt. — 74 629, (D. H.): b. pr. Dioxydiphenylmethan . OH [azo-Benzidin oder Tolidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylaminslfs. . NH_2 . ind. Vergl. b . OH (aa) b . NH_2 . Fbst., S. 483. — 74 726, (By.): V. z. D. v. Polyazofarbstoffen auf der Faser. — 80 070, (A.): Man combinirt 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. 2 . 7 . Naphtylendiamindisulfosäure und 1 Mol. Salicylsäure. Der Farbstoff ist auf der Faser weiter diazotirbar. — 92 654, (K.): b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. . $(NH_2)_2$. db. Der Farbstoff ist diazotirbar, da bei der Bildung die Azogruppe in die 4. Stellung tritt. — 93 595, (K.): Das Patent ähnelt dem vorhergehenden: die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin werden in saurer Lösung mit einem Mol. 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. zu einem Zwischenkörper zusammengelegt und dieser dann mit Salicylsäure, Oxytoluylsäure $OH : CH_3 : COOH =$ 1 : 2 : 3 oder 1 : 3 : 4 combinirt.

Ferner gehören hierher Combinationen aus den Patentansprüchen der versagten Patentanmeldungen: C. 4045, (C.): Tetrazodiphenyl, -ditolyl, -äthoxydiphenyl + 1 Mol. Nitro . 2 . 6 . naphtylaminsulfosäure + 1 Mol. Phenol, Kresol, Salicylsäure, Resorcin. — H. 11 753, Dr. von Heyden in Radebeul: Tetrazodiphenyl, -tolyl wird combinirt mit Salicyl-, o-, m- oder p-Kresotinsäureamid, -anilid oder -naphtalid und dann in zweiter Linie mit Naphthionsäure oder 2 . Naphtylamindisulfosäure G oder R. —

III. Art: b . OH (aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 94).

Pat. 57 857, (C.): Nach dem Verfahren dieses Patentes ist hergestellt der Farbstoff: Diaminechtroth F: (C.), das von Gans 1889 erfundene Natriumsalz der Combination: b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . ind. Es ist ein rothbraunes, in Wasser roth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunen Niederschlag fällt. Es dient zum Färben von Baumwolle und von chromgebeizter Wolle. — Sch.-Jul. III. 191; Lehne Nr. 145; Handb. 600; Lefèvre 289. —

Pat. 58 352, (C.): Man combinirt 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenol mit einem Mol. Phenol oder

Salicylsäure und legt den entstandenen Zwischenkörper in alkalischer Lösung mit einem Mol. Amidonaphtolsulfosäure B zusammen. — 67 261, (By.), Zusatz zu Pat. 53 799: Neuerung in dem V. z. D. schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. — 68 462, (C.): b. Salicylsäure, Phenol. OH [azo - Benzidin, Tolidin - azo] auxo. n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db. — 69 155, (By.): Zusatz zu Pat. 65 262: Erzeugung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser mittelst Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Derivaten von Naphtylaminsulfosäuren, indem man z. B. vorfärbt mit folgenden Combinationen: 1 Mol. Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. 1. Amido. 2. naphtoläther. 6. sulfosäure + 1 Mol. Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolsulfosäuren, Kresolsulfosäuren, Resorcinsulfosäuren, Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, 1. 3. 5. Dioxybenzoësäure. Durch Diazotiren und Combiniren entstehen aus ihnen dann (aa) Disazofarbstoffe II. Ord.; s. diese. — 71 015, (By.): Zusatz zu Pat. 65 262; desgl. — 71 178, (C.): Darstellung brauner Wollfarbstoffe aus den gemischten (aa) Disazofarbstoffen: Benzidin oder Tolidin + 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 2. 8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure oder 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure, indem man die Färbungen mit salpetriger Säure behandelt und die Zersetzung der entstandenen Körper bei niederer, 30° C. nicht übersteigender Temperatur in alkalischer oder schwach saurer Lösung vor sich gehen lässt, so dass ein Austausch der Diazogruppe gegen Hydroxyl nicht (!!) stattfindet. — 74 593, (C.): Man kuppelt ein Aequivalent der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin u. s. w. mit einem Aequivalent Phenol oder Salicylsäure und dann in alkalischer Lösung mit einem Aequivalent 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. Vergl. n. NH_2. OH (aa) n. NH_2. OH. Fbst. S. 467 — 75 762, (C.): Darstellung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung aus den Combinationen: Tetrazodiphenyl + 1 Mol. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. db. + 1 Mol. Phenol- oder Salicylsäure. — 82 074, (By.): Gekuppelt werden die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 1. 8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure (S. 521). — 83 011, (C.): Benzidin, Tolidin + 1 Mol. 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. disulfosäure und 1 Mol. Salicylsäure (S. 526). — 84 859, (C.): Die Tetrazoverbindung von p-Diaminen wird combinirt mit 1 Mol. 2. Phenylamido. 8. naphtol. 6. sulfosäure und 1 Mol. Salicylsäure; vergl. Tabelle desselben Patentes bei den n. OH (aa) n. NH_2. OH. Fbst., S. 527. — 85 389, (By.): Zusatz zu Pat. 53 799. Als Zwischenproducte zur Darstellung complicirter Verbindungen ist genannt der Farbstoff aus Benzidin + Salicylsäure + 1. 8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure. —

86200, (A.): Benzidin, Tolidin, Dianisidin werden tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 2.3. Diamidonaphtalin. 8. oxy. 6. sulfosäure. — 91817, (J.): Diamidfarbstoffe; vergl. n (a.m.a) n. Disazofbst. —

IV. Art: b. NH_2 (aa) n. OH. Farbst. I. Ord. (I. 94).

Pat. 38664, (By.): Combination der Tetrazoverbindung der Benzidinmonosulfosäure (vergl. b. NH_2 (aa) b. NH_2. Fbst., S. 443) mit 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin und 1 Mol. 1. und 2. Naphtylamin bez. deren Sulfosäuren. — 40247, (By.): vergl. n. NH_2 (aa) n. OH. Fbst. 1 Mol. Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin und deren Sulfosäuren oder Amidobenzoësäuren, m-Phenylen-, Toluylen-, Xylylendiamin und 1 Mol. 1. oder 2. Naphtol bez. deren Sulfosäuren (S. 515). — 40954, (By.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl wird zusammengelegt mit 1 Mol. m- oder p-Amidobenzolsulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure und dann mit 1 Mol. Naphtolmono-, Naphtoldisulfosäuren oder Oxynaphtoësäuren (S. 503). — 44650, (By.): Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. derjenigen Naphtolsulfosäure, welche durch Verschmelzen der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure entsteht, und Kuppelung des entstandenen Zwischenkörpers mit 1 Mol. eines b. aromatischen Amins. — 45342, (A.): Benzidin oder Tolidin wird zunächst zusammengelegt mit 1 Mol. 1. Naphtol. 4.8. disulfosäure, und der entstehende Zwischenkörper dann gekuppelt mit m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin oder Dimethylanilin. — 46134, (C.): Tetrazooxydiphenyl- oder Tetrazooxyphenyltolyläther plus 1 Mol. Anilin, Toluidin, Anilinmonosulfosäure oder Toluidinmonosulfosäure und 1 Mol. 1. und 2. Naphtol, oder deren Mono- oder Disulfosäuren; vergl. n. NH_2 (aa) n. NH_2. Fbst., S. 426. — 47068, (A.): Benzidin plus 1. Naphtol. 3.8. disulfosäure ε plus 1 Mol. Dimethyl-m-phenylendiamin. — 50983, (By.): vergl. b. OH (aa) n. NH_2. Fbst., S. 497. Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. m-Sulfanilsäure plus 1 Mol. 1. oder 2. Naphtol, 1.4., 2.8., 2.6. oder 2.7. Naphtolmonosulfosäure, 1. Naphtoldisulfosäure R (Pat. 45776) oder 2. Naphtol. 3.6. dislfs. R. — 51570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. 1.4. N'olslfs. plus 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfosäure oder Diphenylaminslfs. — 52596, (B.): vergl. n. NH_2 (aa) n. NH_2. Fbst. Man stellt die Farbstoffe dieses Patentes dar, indem man 1 Mol. Tetrazodiphenylenketoxim mit 1 Mol. m-Phenylendiamin zusammenlegt und das unlösliche Zwischenproduct mit 1.4. Naphtolslfs. combinirt. — 53494, (By.): Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. 1.5., 2.7. N'olmonoslfs., 1. N'ol. 3.8. dislfs. oder 2. N'oldislfs. F und 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder m-Sulfanilsäure. — 54154, (By.): Diamidodi-

toluylenoxyd plus 1 Mol. 1 . 4 . N'olslfs. und 1 Mol. m-Toluylendiaminslfs. — 61 947, (By.): Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, -phenyltolyl wird zusammengelegt mit 1 Mol. m-Sulfanilsäure und 1 Mol. Dioxynaphtalinmonoslfs. S. — 63 952, (By.): Dianisidin plus 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalinmonoslfs. S, plus 1 Mol. m-Sulfanilsäure. — 80 095, (A.): Benzidin oder Tolidin wird tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. Alkylbenzylanilinslfs., und das Zwischenproduct weiter zusammengelegt mit 1 Mol. 2 . Oxynaphtoësäure (Schmelzp. 216°), 1 . 4 . N'oldislfs., 1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs., 2 . N'ol. 6 . slfs. oder 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. (S. 506). — 86 791, Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Remy, Mannheim: (aa) Disazofarbstoffe II. Ordnung (s. d.) aus denjenigen I. Ordnung, in welchen sich die m-Phenylen- bez. Toluylendiaminoxaminsäure als Component befindet, z. B.: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Benzidin, Tolidin oder Dianisidin-azo] b . m-Phenylendiaminoxaminsäure. NH_2 . db . NH . CO . COOH. — 86 792: Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Remy in Mannheim: desgleichen. —

V. Art: b . NH_2 (aa) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 94).

Pat. 38 664, (By.): Zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe combinirt man die Tetrazoverbindung von Benzidinmonoslfs. mit 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin bez. deren Mono- und Disulfosäuren und das entstehende Zwischenproduct mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin bez. mit 1 Mol. ihrer Sulfosäuren. Vergl. b . NH_2 (aa) b . NH_2 . Fbst., S. 443. — 39 096, (A.): Benzidin oder Tolidin plus 1 Mol. 1 . Naphtylamin oder Naphtylaminslfs. plus 1 Mol. Metasulfanilsäure (S. 514). — 40 247, (By.): Man stellt Farbstoffe dar, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, indem man 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Xylylendiamin oder deren Sulfosäuren zusammenlegt und die so entstehenden Zwischenproducte dann mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder deren Sulfosäuren kuppelt (S. 515).

Pat. 40 954, (A.): V. z. D. von gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenylsalzen oder Tetrazoditolylsalzen. Vom 28. Jan. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder 1 Mol. Tetrazoditolylsalz und 1 Mol. Metaamidobenzolslfs., p-Amidobenzolslfs., p-Toluidin-o-slfs., o-Toluidin-p-slfs., α-N'olslfs., β-N'olmono- oder -disulfosäure entstehenden Zwischenproducte mit 1 Mol. folgender Körper combinirt: Naphtylaminslfs., Phenol, Resorcin, Naphtol, Naphtolmonoslfs., Naphtoldislfs., Salicylsäure, Oxynaphtoësäure.

Nicht alle der aufgeführten Combinationen sind wirkliche (aa) Disazofarbstoffe, sondern einige von ihnen müssen als Azodiazoamidoverbindungen aufgefasst werden, wie z. B. das im Handel befindliche

Congo GR: (A.), (By.), welches das Natriumsalz der Verbindung:

b. m-Amidobenzolsulfosäure . NH [n = n . Benzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . ind.

ist, ein Farbstoff, der Baumwolle im alkalischen Seifenbade, Wolle im neutralen Bade roth anfärbt. Die Wollfärbungen sind bedeutend lichtechter als die auf Baumwolle.

Man gewinnt das von S. Pfaff erfundene Congo GR nach den Angaben des Patentes, indem man 18,4 kg Benzidin unter Zusatz von 55 kg Salzsäure 21° B. in 600 l Wasser löst und mittelst 14 kg Nitrit in 20 %iger Lösung diazotirt. Man stellt auf 1000 l, die man dann unter tüchtigem Rühren einlaufen lässt in eine auf 500 l gebrachte Lösung von 20 kg m-amidobenzolsulfosaurem Natron und 40 kg Natriumacetat. Nach etwa 2stündigem Rühren bei niederer Temperatur ist die Bildung des Zwischenproductes: b . m - Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin . n = n], eines orangegelben, unlöslichen Niederschlages, beendet. Man trägt darauf die Gesammtflüssigkeit (1500 l) in eine Lösung von 35 kg 1 . 4 . naphtylaminsulfosaurem Natron und 20 kg Soda in 500 l Wasser ein. Es dürfte unter Umständen für die Reinheit des Farbstoffes von Vortheil sein, wenn man erst nach längerem Rühren die Soda zur essigsauren Flüssigkeit hinzugiebt. Nach 24 Stunden kocht man langsam auf, filtrirt und salzt aus. Congo GR ist ein braunes, in Wasser braunroth lösliches Pulver. Aus der wässrigen Lösung scheidet Salzsäure einen blauen, und Essigsäure einen violetten Niederschlag aus, während Natronlauge keine Veränderung bewirkt. Es löst sich in Schwefelsäure blau, Wasserzusatz ruft blaue Fällung hervor. — Sch.-Jul. III. 119; Lehne Nr. 132; Handb. 596; Schultz, Chem. II. 2, 307; Friedl. I. 487; Amer. Pat. 344 971, 358 865; Engl. Pat. 2213/1886; Franz. Pat. 160 722, 163 172.

Nach dem Verf. des Pat. 40 954 (S. 503) sind ferner dargestellt worden:
b . m-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH,
b . m-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin-azo] n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH,
b . p-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin-azo] b . Salicylsäure . OH,
b . p-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH,
b . p-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Tolidin-azo] n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH,
b . p-Amidobenzolslfs. . NH [n = n . Benzidin-azo] n . 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.,
b . p-Toluidin-o-slfs. . NH [n = n . Benzidin - azo] n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH, bez. 1 . 4 . N'olslfs. . OH, bez. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH,

b . o-Toluidin-p-slfs. . NH [n ═ n . Benzidin-azo] n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH, bez. 1 . 4 . N'olslfs. . OH, bez. 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH,

n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. (Congo-Corinth cf. Pat. 39 096), bez. 2 . 6 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., bez. Salicylsäure . OH (Tuchbraun röthlich, cf. Pat. 44 797),

n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Tolidin-azo] b . Salicylsäure . OH, bez. b . pr . Resorcin . $(OH)_2$, bez. n . 1 . N'ol . OH, bez. n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH, bez. n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH, bez. n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.,

n . 2 . 6 . N'olslfs. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., bez. n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH, bez. b . pr . Resorcin . $(OH)_2$,

n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind., bez. 1 . 4 . N'olslfs. . OH,

n . 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH [azo-Tolidin-azo] n . α-Oxynaphtoësäure . OH, bez. 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

Pat. 43 169, (By.): Die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläthern werden combinirt mit 1 Mol. alkylirter 2 . Naphtylamin . 7 . slfs. und 1 Mol. irgend welcher geeigneter Amine und deren Sulfosäuren. — 46 134, (C.): Dianisidin plus 1 Mol. Anilin, Toluidin, Anilinmonoslfs., Toluidinmonoslfs. plus 1 Mol. 1 . und 2 . Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren (S. 426). — 46 623, (By.): vergl. n . OH (aa) n . NH_2 . Fbst. Benzidin, Tolidin, Benzidindislfs. plus 1 Mol. 2 . N'amin . 7 . slfs. plus 1 Mol. m-Phenylendiamin (S. 517). — 50 983, (By.); vergl. b . OH (aa) n . NH_2 . Fbst. Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. Sulfanilsäure, plus 1 Mol. 1 . 4, 2 . 6, 2 . 7 . Naphtylaminmonoslfs., 1 . Naphtylamin . 4 . 8 . dislfs. S, 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. (S. 497). — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. 1 . 4 . N'aminslfs. plus 1 Mol. m-Toluylendiaminslfs. oder Diphenylaminslfs. — 52 596, (B.): vergl. n . NH_2 (aa) n . NH_2 . Fbst. b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-Diamidodiphenylenketoxim-azo] n . 2 . N'amin . 6 . slfs. . NH_2 . ind. (S. 453). — 54 154, (By.): Man lässt die Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd einwirken auf 1 Mol. 1 . 4 . N'aminslfs. und dann auf 1 Mol. m-Toluylendiaminslfs. — 55 138, (D.): b . p-Amidobenzylslfs. [azo-Benzidin-Tolidin-azo] n . 1 . 4, 2 . 6 oder 2 . 7 . N'aminslfs. oder 2 . N'amin-δ-dislfs. . NH_2 . ind. — 57 095, (D.): V. z. D. von gemischten Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -ditolyl und 1 Mol. derjenigen Thio-p-toluidinslfs., welche man erhält, wenn man Dehydrothiotoluidin oder höher geschwefeltes p-Toluidin (Primulin) oder ein Gemenge von beiden sulfurirt, auf 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs. einwirken lässt. — 61 742, (D.): 1 Mol. Tetrazodiphenyl wird gekuppelt mit 1 Mol. Thioxylidinslfs. (erhalten durch Sulfuriren des Reactionsproductes

aus 2 Atomen Schwefel und 1 Atom m-Xylidin bei 250° C.) und dann in zweiter Linie mit 1 Mol. 1.4. Naphtylaminslfs. — 65 262, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, indem man mit b. NH_2 (aa) n. NH_2. db.. Farbstoffen vorfärbt, dann diazotirt und combinirt. — 67 261, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen. — 71 160, Dr. Ernst Erdmann und Dr. Hugo Erdmann in Halle: vergl. (n) b. NH_2. pr. (zw.) Fbst., S. 246. Als Zwischenkörper ist genannt die Combination: b. pr. Phenylendiaminslfs.. $(NH_2)_2$ [azo-Tolidin-azo] n. 1.4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. — 74 726, (By.): desgleichen. — 80 070, (A.): vergl. weiter hinten: n. NH_2 (aa) n'. NH_2. Fbst.

Pat. 80 095, (A.): V. z. D. von Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl. Fünfter Zusatz zum Pat. 40 954 (S. 503) vom 28. Jan. 1886. 26. Mai 1893; 23. Febr. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. substantiver, gemischter Disazofarbstoffe nach dem Verfahren des Pat. 40 954 (S. 503) bez. dessen Zusätzen, darin bestehend, dass eine Diazogruppe der Tetrazoverbindungen aus Benzidin oder Tolidin mit Aethylbenzyl- bez. Methylbenzylanilinslfs. verbunden, die andere mit einem Aequivalent folgender Körper combinirt wird: Phenol, Resorcin, o-Kresol, Salicylsäure, o-, p-, m-Kresotinsäure, β-Naphtylaminmonoslfs. Br., β-Naphtylamindislfs. R, β-Naphtylaminmonoslfs. F, β-Oxynaphtoësäure Sp. 216°, α-Naphtoldislfs. ε, β-Naphtolmonoslfs. (Schäffer), β-Naphtoldislfs. R.

Die Zwischenproducte werden durch Zusammenlegen der Tetrazoverbindung mit den genannten beiden Componenten in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung als dunkle Niederschläge erhalten. Technisch verwerthbare Farbstoffe wurden gewonnen, wenn man

das Zwischenproduct aus Aethyl- bez. Methylbenzylanilinslfs. und Benzidin weiter combinirt mit:	färbt ungebeizte Baumwolle an:
Phenol u. s. w. vergl. b. OH (aa) b. NH_2. Fbst.	orange
Resorcin	bräunlich orange
o-Kresol	röthlich orange
Salicylsäure	orange
o-, p- oder m-Kresotinsäure	desgl.
2. Naphtylamin. 6. slfs. Br.	roth
2. Naphtylamin. 3.6. dislfs. R	desgl.
2. Naphtylamin. 7. slfs. F	desgl.
β-Oxynaphtoësäure (Schmp. 216° C.)	braunviolett
1. Naphtol. 4. slfs. N und W	corinth farben
1. Naphtoldislfs. ε	corinth farben
2. Naphtol. 6. slfs. Schäffer	corinth farben
2. Naphtol. 3.6. dislfs. R	corinth farben

Die vom Tolidin sich ableitenden analogen Combinationsproducte zeigen eine etwas röthere, bez. blauere Nüance.

Ferner gehören hierher einige Combinationen aus der

Patentanmeldung: O. 905, Kl. 22, K. Oehler in Offenbach a/M.: Neuerung in dem V. z. D. von Azofarbstoffen durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid und Tetrazoditolylchlorid auf aromatische Diamine. Zusatz zum Pat. 40 905 (S. 416). Vom 18. März 1887. Versagt.

Patentanspruch: V. z. D. von Farbstoffen durch Einwirkung je eines Molecüls von Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzen auf 1 Mol. der Sulfosäuren der im Patentanspruch 1 des Pat. 40 905 genannten Metadiamine, und Combination der so erhaltenen Verbindungen mit den genannten Sulfosäuren, sowie mit m-Amidobenzolsulfosäure und den Sulfosäuren des 1. und 2. Naphtylamins in alkalischer Lösung.

Es ist nicht recht verständlich, weshalb die Patentirung der Anmeldung versagt worden ist. — Dann: Patentanmeldung R. 7434, Joseph Rohner in Basel: V. z. D. eines rothen, Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl zunächst mit 1 Mol. m-Dimethylanilinsulfosäure und das so gewonnene Zwischenproduct mit 1 Mol. Naphthionsäure kuppelt. Versagt. Friedl. III. 704. — Patentanmeldung R. 7746: derselbe. Patentanmeldung wurde zurückgezogen: b. Diäthylanilinsulfosäure. NH_2 [azo-Tolidin-azo] n. 1. 4. N'aminsulfosäure. NH_2. ind. —

VI. Art: b. NH_2 (aa) n. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (1. 94).

Pat. 57 857, (C.): Erster Zus. zu 55 648 (S. 462) b. m-Phenylen-, bez. m-Toluylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] b. 2. Amido. 8. naphtol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. Die von Gans 1889 erfundene Benzidinverbindung ist das Benzobraun O des Handels. Es ist ein schwarzes, in heissem Wasser nur schwierig mit brauner Farbe lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen chocoladenbraunen, Natronlauge einen hellerbraunen Niederschlag fällt. In Schwefelsäure löst sich B. blauviolett. Der Farbstoff dient zum Färben ungebeizter Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 182; Handb. 632. —

Pat. 58 352, (C.): Zweiter Zusatz zu 55 648, (C.). Anstatt der 2. Amido. 8. naphtol. 6. slfs. wird hier die aus der Freund'schen Säure durch Verschmelzen gewonnene Amidonaphtolsulfosäure B angewandt. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser. — 69 155, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen. — 74 593, (C.); vergl. n. NH_2. OH (aa) n. NH_2. OH. Fbst., S. 467, Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin,

Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther plus m-Phenylendiamin plus 1 Mol. 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. — 75762, (C.): Zur Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen höherer Ordnung, welche 1.8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. in Mittelstellung enthalten, wird als Zwischenproduct die folgende Combination verwandt: b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Benzidin-azo] n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. — 83011, (C.): vergl. n. OH (aa) n. NH_2. OH. Fbst., b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Benzidin, Tolidin-azo] n. 1. 5. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db (S. 526). — 83276, (B.): vergl. Oxaminblau; b. pr. m-Toluylendiamin. $(NH_2)_2$ [azo-Benzidin, Tolidin-azo] n. 2. 5. Amidonaphtol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. — 86791, Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Remy in Mannheim: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-p-Diamine-azo] b. m-Toluylendiaminoxaminsäure. NH_2. db.. NH. CO. COOH; s. IV. Art, S. 503. — 86792, Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Remy in Mannheim; desgleichen. —

VII. Art: b. NH_2. OH (aa) n. OH. Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 45342, (A.): Man stellt zuerst aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl und 1 Mol. 1. Naphtol. 4. 8. dislfs. S einen reactionsfähigen Zwischenkörper her, den man dann mit 1 Mol. m-Oxydiphenylamin. (OH. NH. C_6H_5) in alkoholisch alkalischer Lösung combinirt. Die entstehenden Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle roth- bez. blauviolett. —

VIII. Art: b. NH_2. OH (aa) n. NH_2. Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 65055, (By.): Man combinirt die Tetrazoverbindung von Benzidin in schwach essigsaurer Lösung mit 1 Mol. m-Amidophenol und trägt, nachdem die Bildung des Zwischenproductes beendet ist, die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von 1 Mol. 1.4. naphtylaminsulfosaurem Natron ein, fügt essigsaures Salz hinzu und erhitzt nach mehrstündigem Rühren auf 60^0 C. Der Zusammenschluss geht ziemlich rasch vor sich. Man macht dann alkalisch und isolirt den Farbstoff in bekannter Weise. Er färbt Baumwolle ohne Beize roth und wird als Rouge M von (Mo.) in den Handel gebracht. Franz. Pat. 214938; Sch.-Jul. III. 181. —

Pat. 65262, (By.): Erzeugung dunkler Farbstoffe auf der Faser, indem man mit diazotirbaren (aa) Disazofarbstoffen vorfärbt, dann diazotirt und kuppelt. — 67261, (By.): desgleichen. — 74726, (By.): desgleichen.

IX. Art: b. NH_2. OH (aa) n. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 67261, (By.): s. 8. Art. — 69155, (By.): Theoretisch sind Farbstoffe dieser 9. Art in dem Bayer'schen Patent enthalten, an praktischen Beispielen sind sie nicht erläutert.

Ein hierher gehörender, unter die Patentanmeldung O. 1527 fallender Farbstoff ist das Azoschwarzblau (O.). Es ist das von Rudolph 1890 erfundene Natriumsalz der Combination: b. m-Oxydiphenylamin (OH. NH. C_6H_5) [azo-Tolidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. NH_2. OH: ein graubraunes, in Wasser blauviolett, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunvioletten Niederschlag fällt. A. dient zum grau- bis violettblau Färben von Baumwolle im alkalischen Salzbade. Kocht man die Färbung nachträglich mit 5 % Chromacetat von spec. Gew. 1,125, so wird ihre Waschechtheit bedeutend gebessert. — Sch.-Jul. III. 211; Handb. 625; Färberzeit. 1893, 257; Engl. Pat. 10861/1891; Lefèvre 351; 415; 479. —

III. Gattung: n(aa)n'. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 95).

Als hervorragendste Vertreter der III. Gattung sind zu nennen: Azomauve, Azorubin, Azoviolett, Brillantcongo, Congoblau, Congo-Corinth, Diaminblauschwarz, Directblau und Oxaminblau, und die sich hieran anschliessenden Handelsmarken. Sie alle dienen insbesondere zum Färben ungebeizter Baumwolle, werden aber auch hin und wieder in der Seidenfärberei angewandt, wenn es sich um die Herstellung wasser-, aber nicht besonders lichtechter Färbungen handelt. Ihre Fabrikation bietet keine besonderen Schwierigkeiten, da die zunächst herzustellenden Zwischenkörper ziemlich beständig und fast unlöslich sind, ihre eventuelle Reinigung demnach leicht zu bewerkstelligen ist. Das Hauptaugenmerk ist auf die scharfe Diazotirung der Diamine, und die hiermit in Einklang zu bringende genaue Bemessung der titrirten Componentenlösungen zu richten. Die gleichmässige Einstellung der Handelswaare bedarf grosser und besonderer Uebung.

I. Art: n. OH(aa)n'. OH. Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 38664, (By.): vergl. b. NH_2(aa)b. NH_2. Fbst. S. 443. — Tetrazobenzidinmonosulfosäure und 1 Mol. 1. oder 2. Naphtol, 1. oder 2. Oxynaphtoësäure, bez. deren Mono- und Disulfosäuren werden zu Zwischenkörpern zusammengelegt, und diese dann mit 1 Mol. der genannten Componenten, welche aber vom ersten verschieden sein sollen, gekuppelt. — 40247, (By.): Man stellt die Combinationen dar durch Einwirkung des aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther mit 1 Mol. 1. oder 2. Naphtol, Dioxynaphtalin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproductes auf 1 Mol. eines anderen der genannten Componenten (S. 515).

Pat. 43 493, (A.): Neuerung in dem V. z. D. v. gemischten Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyl- und Tetrazoditolylsalzen. Zusatz zu Pat. 40 954 (S. 503). Vom 8. Aug. 1887.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducten, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl, bez. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. der im Pat. 40 571 (S. 142) beschriebenen α-naphtoldisulfosäure S combinirt.

2. Combination der nach Anspruch 1 erhaltenen Zwischenproducte mit Phenol, α-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R.

gekuppelt mit	Das Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. 1. Naphtol. 4. 8. dislfs. färbt Baumwolle im alk. Seifenbade	Das Zwischenproduct aus Tetrazoditolyl mit 1 Mol. 1. Naphtol. 4. 8. dislfs. färbt Baumwolle im alk. Seifenbade
Phenol	bläulichroth	rothbraun
1. Naphtol	blauviolett	rothviolett
1. 4. Naphtolsulfosäure	violett	blauviolett
2. Naphtol. 3. 6. disulfosäure	blau	blau

Pat. 44 650, (By.): Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. Naphtolsulfosäure, erhalten durch Verschmelzen von Armstrong's Naphtalindisulfosäure, plus 1 Mol. eines geeigneten Naphtols, bez. Naphtolderivates. — 44 775, (By.): Diamidodiphenoläther plus 1 Mol. 1. Naphtol. 4. 8. disulfosäure S, plus 1 Mol. 1., 2. Naphtol, 1. 4. N'olsulfosäure, 2. 6., 2. 7. N'olsulfosäure, 2. N'ol. 3. 6. disulfosäure. — 45 342, (A.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl wird gekuppelt mit 1 Mol. 1. Naphtol. 4. 8. disulfosäure und dann in zweiter Linie mit 2. Naphtol, 2. 6. oder 2. 7. Naphtolsulfosäure. Nimmt man die Combination in umgekehrter Reihenfolge vor, so erhält man dieselben Farbstoffe. Heliotrop 2 B: (A.), (By.), (L.), ist das Natriumsalz der von Kahn 1892 erfundenen Combination: n. 2. 6. Naphtolsulfosäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. 1. Naphtol. 4. 8. dislfs.. OH. Es ist ein salzhaltiges, dunkelgraues, in Wasser rothviolett, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen blauvioletten Niederschlag fällt. Es färbt ungebeizte Baumwolle violett. — Sch.-Jul. III. 185; Handb. 627; Färberzeit. 1891/92, S. 365.

Pat. 46 134, (C.): Obgleich dem Wortlaut des Patentanspruches zufolge die als Diaminblau B: (C.) im Handel befindliche, von Weinberg 1887 erfundene Combination: n. 2. Naphtoldisulfosäure. 3. 7. (6?)

disulfosäure . OH [azo-Aethoxybenzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolsulfosäure . OH nicht hierher gehört, so muss sie doch aufgeführt werden, da in der Patentbeschreibung ein ähnliches Beispiel genannt worden ist. D. ist ein dunkles, bronceglänzendes Pulver, welches in Wasser und in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauen Niederschlag. Es färbt ungebeizte Baumwolle blau. — Sch.-Jul. III. 227; Friedl. II. 422; Handb. 621; Engl. Pat. 14464/1887; Franz. Pat. 186 566 und 186 567; Lefèvre 299. —

Pat. 47 068, (A.): Benzidin oder Tolidin und 1 Mol. 1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs. und 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtol, 1 . 4 . oder 2 . 6 . Naphtolslfs. — 51 570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd plus 1 Mol. 1 . 4 . oder 1 . 5 . Naphtolslfs. und 1 Mol. 1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs., 1 . 8 . Dioxynaphtalin, 1 . 2 . Dioxynaphtalin, 1 . 8 . Dioxynaphtalinsulfosäure oder 1 . 2 . Dioxynaphtalinsulfosäure. — 51 715, (D.): Tetrazodianisol plus 1 Mol. 1 . Oxynaphtoësulfosäure, plus 1 Mol. 1 . 4 . Naphtolmonosulfosäure. — 53 494, (By.): Diamidophenyltolyl plus 1 Mol. 1 . 5 ., 2 . 7 . Naphtolsulfosäure, 1 . Naphtol . 3 . 8 . disulfosäure oder 2 . Naphtol-δ-sulfosäure, plus 1 Mol. 1 . Oxynaphtoësäure. — 54 154, (By.): Tetrazodiamidotoluylenoxyd plus 1 Mol. 1 . Naphtol . 4 . sulfosäure wird gekuppelt zum Zwischenproduct, welches man dann einwirken lässt auf 2 . 8 . Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus G-Salz oder auf 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure aus der Schöllkopfsäure. — 56 500, (By.): Tetrazomonooxydiphenyläther oder Tetrazomonooxyphenyltolyläther werden gekuppelt mit 1 Mol. derjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche man durch Verschmelzen mit Alkalien aus den Naphtoldisulfosäuren F, G, R und S erhalten kann. Die entstandenen Zwischenkörper legt man dann zusammen mit einem der genannten Componenten, der vom ersten verschieden ist. — 57 394, (B.): Diamidodiphenylenketoxim plus 1 . Naphtol, plus 1 . Naphtol . 3 . 8 . disulfosäure. — 61 947, (By.): Man vereinigt die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, -ditolyl, -phenyltolyl und 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure entstehenden Producte mit 2 . 6 . Dioxynaphtalin, 1 . 4 ., 1 . 5 ., 2 . 6 ., 2 . 7 ., 2 . 8 . Naphtolsulfosäure, 1 . Naphtol . 3 . 8 . disulfosäure, 2 . Naphtol . 3 . 6 ., 6 . 8 . oder 3 . 7 . disulfosäure. — 63 952, (By.): Fünfter Zusatz zu Pat. 38 802 (S. 421): Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosäure, plus 1 Mol. 2 . 6 . Dioxynaphtalin, 1 . N'olcarbonsäure, 1 . 4 ., 1 . 5 ., 2 . 6 ., 2 . 7 ., 2 . 8 . Naphtolsulfosäure, 1 . Naphtol . 4 . 8 . disulfosäure, 2 . N'ol . 3 . 6 ., 3 . 7 ., 6 . 8 . disulfosäure. — 75 258, (J.): vergl. n . OH (aa) n . OH . Fbst., S. 431.

D i r e c t b l a u R: (J.) ist das nach dem Verfahren des Pat. 75 258 hergestellte Natronsalz der Combination: n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 . slfs..

(OH)$_2$ [azo-Tolidin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH. Es wurde 1891 von J. Schmid dargestellt, indem er das leicht zu gewinnende Zwischenproduct: n.2.8. Dioxy.3.naphtoë.6.slfs..(OH)$_2$ [azo-Tolidin-n=n] in sodaalkalischer Lösung auf ein Aequivalent 1.4.N'olslfs. einwirken liess. Es ist ein wasserlösliches, blauschwarzes, schwach bronceglänzendes Pulver, aus dessen Lösung Salzsäure einen violetten Niederschlag fällt, Natronlauge macht die rothviolette Farbe der wässrigen Lösung violettroth. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen fällt violett gefärbte Substanz aus; ungebeizte Baumwolle wird schwarzviolett angefärbt. Auch hier erhält man durch Behandlung mit Metallsalzen Vertiefung des Tones. — Sch.-Jul. III. 223; Friedl. III. 699.

Das Directblau B: (S.) des Pat. 75 258 entspricht im Allgemeinen der R-Marke. Es wurde ebenfalls von J. Schmid 1891 erfunden und ist das Natronsalz der Combination: n.2.8.Dioxy.3.naphtoësr..(OH)$_2$ [azo-Dianisidin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH. Es verhält sich im Uebrigen ungefähr wie jenes, löst sich aber in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Es färbt ungebeizte Baumwolle blau. — Sch.-Jul. III. 239; Handb. 624; Lefèvre 315; Friedl. III. 699.

Pat. 78 937, (By.): V. z. D. v. substantiven Disazofarbstoffen mit Hülfe der monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren. 2. Febr. 1893; 21. Dec. 1894.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. einfachen und gemischten, substantiven Baumwollfarbstoffen, welche monoalkylirte $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure als Componente enthalten, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen der p-Diamine

a) mit 2 Mol. der monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren,

b) mit 1 Mol. der monoalkylirten $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols, Amidophenoläthers oder von deren Sulfo- oder Carbonsäuren in beliebiger Reihenfolge combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Combinationen:

a) aus 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Alkyloxynaphtol-α-sulfosäure mit 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Tolidin (nach dem Verf. des Pat. 35 341, S. 420), 1 Mol. Diamidoäthoxydiphenyl (nach dem Verf. des Pat. 46 134, S. 426), 1 Mol. Diamidodiphenoläther (nach dem Verf. des Pat. 38 802, S. 421), 1 Mol. Diamidoazobenzol (nach dem Verfahren des Pat. 40 740), 1 Mol. Diamidodiphenylenoxyd (nach dem Verfahren des Pat. 51 570), 1 Mol. Diamidoditoluylenoxyd (nach dem Verfahren des Pat. 54 154), 1 Mol. p-Phenylendiamin,

1 Mol. Benzidinsulfon (nach dem Verfahren des Pat. 33088, S. 440), bez. 1 Mol. Amidobenzol-azo-α-naphtylamin,

b) aus 1 Mol. 1.8. Aethoxynaphtol. 4 (5). slfs. und 1 Mol. 1.4. Naphtolslfs. mit 1 Mol. Diamidodiphenoläther (nach dem Verfahren des Pat. 40247, S.515), 1 Mol. p-Phenylendiamin, bez. 1 Mol. Amidobenzol-azo-α-naphtylamin.

Die monoalkylirten 1.8. Dioxynaphtalinsulfosäuren werden erhalten durch Behandeln der neutralen oder basischen Salze der 1.8. Dioxynaphtalinmono- oder -polysulfosäuren mit Alkylhalogenen, Alkylsulfaten oder alkylschwefelsauren Salzen. Dabei entstehen zwei isomere Verbindungen, welche sich durch die Stellung der Sulfogruppe zur Hydroxylgruppe von einander unterscheiden. Das Alkalisalz der einen Säure (I) ist schwerer löslich als das der anderen (II).

Durch Combination mit Tetrazoverbindungen gelangt man zu rothvioletten, violetten bis blauen und schwarzen Azofarbstoffen, die sich durch Schönheit der Nüancen und durch grosse Echtheit auszeichnen, und sich nicht nur als Baumwollfarbstoffe, sondern auch sehr gut für Wollfärberei verwerthen lassen.

Beispiel II: n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Benzidin-azo] n. 1. 8. Alkyloxynaphtol-α-slfs.. OH:

Die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin (700 l Gesammtvolumen) lässt man in eine mit 30 kg Natriumacetat versetzte Lösung von 27 kg 1.4. n'olslfs. Natron in 500 l Wasser einfliessen. Die Bildung des Zwischenproductes, welches in dunklen Flocken ausfällt, ist in 4—5 Stunden beendet. Unveränderte Tetrazoverbindung soll sich nicht mehr nachweisen lassen. Man setzt dann 32 kg 1.8. äthoxynaphtol-α-slfs. Natron (neutrales Salz) und 12 kg calc. Soda hinzu. Nach 24 Stunden wird der Farbstoff abfiltrirt. Er färbt Baumwolle blau.

Folgende Farbstoffe besitzen die nebenstehenden Nüancen:

Farbstoff aus		
Benzidin	plus 2 Mol. 1.8. Aethoxynaphtol-α-monosulfosäure	violett
Tolidin		blau
Diamidoäthoxydiphenyl		blauviolett
Diamidodiphenoläther		blau
Diamidoazobenzol: (b. az.. b). Fbst.		blauviolett
Diamidodiphenylenoxyd		violett
Diamidoditoluylenoxyd		desgl.
p-Phenylendiamin: (b) Fbst.		graublau
[inact. b. Amidoacetanilid-azo] n. 1. N'amin. db ((b) n) n. OH. Fbst.		blau
Benzidinsulfon		rothviolett

Pat. 81 915, (A.); vergl. n.OH (aa) n.OH.Fbst. aus Dichlortolidin S. 432. — 82 283, (C.); vergl. III. Art; n.1.4.Naphtolsulfosäure.OH [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther-azo] n.2.Chlor.8.naphtol.6.sulfosäure.OH. — 82 285, (C.); vergl. III. Art; n.1.4.N'olslfs..OH [azo-p-Diamine d. Pat. 82 283-azo] n.1.8.Perichlornaphtol.3.6.disulfosäure.OH (S. 524). — 88 391; vergl. (b) n.OH.pr.(zw.). Fbst., S. 293.

II. Art: n.OH (aa) n.NH_2.**Farbst.** I. Ord. (I. 95).

Pat. 38 664, (By.): Benzidinmonosulfosäure + 1 Mol. 1. oder 2.Naphtol, 1. oder 2.Oxynaphtoësäuren bez. deren Mono- oder Disulfosäuren + 1 Mol. 1. oder 2.N'amin oder deren Sulfosäuren (S. 443).

Pat. 39 096, (A.): V. z. D. v. Azofarbstoffen, indem man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazoditolylsalz mit 1 Mol. Naphtylaminsulfosäuren u. s. w. erhaltenen Zwischenproducte mit Aminen u. s. w. combinirt. Zweiter Zusatz zu Pat. 28 753 (S. 439). Vom 28. Aug. 1885.

Patentansprüche: 1. Durch Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamin oder Naphtylaminsulfosäure zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in 1. genannten Zwischenproductes mit 1.Naphtylaminmonosulfosäure, 2.Naphtylaminmonosulfosäure, Metasulfanilsäure und 1.Naphtolmonosulfosäure.

Die von G. Schultz beobachtete Eigenschaft, dass (aa) Tetrazoverbindungen zunächst immer nur mit einem Mol. irgend eines Componenten zu einem reactionsfähigen sog. „Zwischenproduct" mit freier Diazogruppe zusammentreten, wird hier zum ersten Male gewerblich verwerthet. Diese Erfindung ist später nach allen Richtungen hin ausgebaut und hat ein reiches und werthvolles Material zu Tage gefördert. Durch Combination solcher „Zwischenproducte" mit Componenten, welche vom ersten verschieden sind, gelangt man zu den „gemischten" Disazofarbstoffen. Unter dieses Patent fallen die folgenden Handelsmarken:

Congo Corinth G: (A.), (By.), (L.), (Lev.); Brun Corinthe G: (R. F.): n.1.4.N'aminslfs..NH_2.ind. [azo-Benzidin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH von Pfaff 1886 erfunden. Man führt 9,2 kg Benzidin auf die bekannte Weise in die salzsaure Tetrazoverbindung über und stellt auf 1000 l. Diese Lösung lässt man einlaufen in eine Lösung von 12,2 kg trockenem Naphthionat

und 33 kg Natriumacetat in 900 l Wasser. Dabei entsteht nach längerem Rühren ein braunes, in Alkalien unlösliches Zwischenproduct. Von dem Ende der Reaction überzeugt man sich durch Tüpfelproben mit R-salzlösung. Sollte sich noch ein geringer Ueberschuss von Tetrazoverbindung ergeben, so setzt man zweckmässig so lange kleine Mengen von Naphthionatlösung hinzu, bis er verschwunden ist. Die Gesammtflüssigkeit lässt man nun unter Rühren einfliessen in eine Lösung von 12,3 kg 1.4.naphtolsulfosaurem Natron in 100 l Wasser und macht langsam sodaalkalisch. Nach 12stündigem Rühren wird aufgearbeitet. — Congo Corinth ist ein grünschwarzes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen violetten Niederschlag, Essigsäure erzeugt violette, Natronlauge kirschrothe Färbung. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen bildet sich eine violette Fällung. Es wird verwandt zum Färben von ungebeizter Baumwolle, Leinen und Wolle. Die braunvioletten Färbungen lassen sich durch essigsaures Zinn gut ätzen. Nach 6tägiger Einwirkung der Witterung war die Färbung unverändert, nach 14 Tagen heller. Beständig gegen gelindes Chloren. Wollfärbungen sind ziemlich walkecht. — Sch.-Jul. III. 183; Lehne Nr. 131; Handb. 628; Lange: Ber. 19, 1697; Martius: Ber. 19, 1755; Friedl. I. 475; Schultz, Chem. II. 2, 308; Amer. Pat. 344 971; 358 865; Engl. Pat. 2213/86; Franz. Pat. 160 722, 163 172; Lefèvre 281.

Congo Corinth B: (A.), (By.), (L.), (Lev.): Brun Corinthe B: (R. F.): n.1.4.N'aminslfs..NH_2.ind. [azo-o-Tolidin-azo] n.1.4.N'olslfs..OH von Pfaff 1886 erfunden. Die Darstellung ist analog derjenigen von Congo Corinth G. Es ist ein grünschwarzes Pulver, in Wasser mit fuchsinrother Farbe löslich. Salzsäure erzeugt in der wässrigen Lösung einen violetten Niederschlag, durch Essigsäure wird die Farbe wenig, durch Natronlauge in kirschroth verändert. Schwefelsäure löst es blau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. Färbung, Verwendung und Eigenschaften ähnlich wie bei Congo Corinth G. — Sch.-Jul. III. 214; Lehne Nr. 151; Handb. 628; Schultz, Chem. II. 2, 316; Friedl. I. 475; Lefèvre 281.

Pat. 40 247, (By.): Neuerung in dem V. z. D. neuer, gelber, rother und blauer Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen. Zusatz zu Pat. 38 802 (S. 421). Vom 9. Februar 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung der aus 1 Mol. Tetrazodiphenoläther (wie Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyläther) mit 1 Mol. Phenol, Kresol, Dioxyphenole 1. oder 2. Naphtol, Dioxynaphtaline,

Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, m-Xylylendiamin, 1. oder 2. Naphtylamin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren gebildeten Zwischenproducte auf 1 Mol. eines anderen der oben genannten Phenole, Amine oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Ebenso wie die Tetrazoverbindungen von Benzidin und Tolidin sich leicht mit molecularen Mengen combinationsfähiger Körper zu „Zwischenprodukten" zusammenlegen lassen, so auch diejenigen der Diamidodiphenoläther. Die grosse Menge der sich hierdurch ergebenden Combinationen färben in allen Nüancen von Gelb durch Orange zu Roth, durch Braun zu Violett und Blau.

Azoviolett: (A.), (By.), (L.), (Lev.), von Duisberg 1886 erfunden, ist die technisch wichtigste der Verbindungen des Pat. 40 247. Sie ist das Natriumsalz der Combination:

n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Dianisidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH.

Man verwendet sie zum blauviolett Färben von Baumwolle, Leinen, Halbwolle, Wolle und Halbseide. Die Färbungen lassen sich durch Zinnsalze gut weiss ätzen, sind an sich nicht besonders lichtunecht und werden durch Kochen mit Kupfervitriol noch blauer, licht- und waschechter. Das im Handel vorkommende Präparat ist ein schwarzblaues, in Wasser rothviolett lösliches Pulver. Diese Lösung lässt auf Salzsäurezusatz einen blauen Niederschlag fallen und färbt sich durch verdünnte Essigsäure blauviolett, durch Natronlauge fuchsinroth. In Schwefelsäure löst sich A. blau, Wasserzusatz ruft blauen Niederschlag hervor.

Der durch Kuppelung in stark verdünnter salz- oder essigsaurer Lösung gewonnene braune, schwer lösliche Zwischenkörper:

n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. [azo-Dianisidin. n = n]

wird in sodaalkalischer Lösung mit der molecularen Menge 1. 4. Naphtolslfs. zusammen gegeben und 12 Stunden lang gerührt. Dann arbeitet man wie gewöhnlich auf. Selbstverständlich kann man, da ein symmetrisch constituirtes para-Diamin vorliegt, auch umgekehrt verfahren, d. h. zuerst den Zwischenkörper:

n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Dianisidin. n = n]

in neutraler oder schwach sodaalkalischer Lösung herstellen, dessen Bildung unter diesen Umständen ziemlich schnell verläuft, und nun erst mit 1. 4. Naphtylaminsulfosäure und zwar in essigsaurer Lösung zusammenlegen. Man hat auf gute Kühlung und längeres Rühren zu achten. Ueberhaupt ist bemerkenswerth, dass, ganz allgemein, der Zusammenschluss einer (aa) Tetrazoverbindung mit einem Molecül einer Naphtylaminsulfosäure schneller von statten geht, als die Kuppelung eines Zwischenkörpers mit dem gleichen

„Componenten“. — Sch.-Jul. III. 233; Lehne Nr. 173; Handb. 627; Friedl. I. 493; Schultz, Chem. II. 2, 335; Lefèvre 311.

Pat. 40 954, (A.): vergl. b . NH_2 (aa) n . NH_2 . Fbst. S. 503. 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -ditolyl wird gekuppelt mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtolslfs. oder 2 . N'oldislfs., und das entstehende Product mit 1 Mol. einer anderen Naphtolsulfosäure oder Oxynaphtoësäure. — 41 095, (A.): Tetrazodiphenyl, oder -ditolyl + 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtol + 1 Mol. 2 . Naphtylamindislfs. R (S. 532). — 43169, (By.): Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläther werden tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. Alkyl. 2 . n'amin . 7 . slfs. und 1 Mol. Naphtole oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren. — 44 650, (By.): 1 Mol. Tetrazodiphenoläther + 1 Mol. Naphtolmonosulfosäure, gewonnen durch Verschmelzen der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure + 1 Mol. bestimmter Naphtylamine oder deren Sulfosäuren. — 45 342, (A.): Tetrazodiphenyl oder -ditolyl wird zusammengelegt mit 1 Mol. 1 . Naphtol . 4 . 8 . dislfs. und dann mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin. — 46 134, (C.): vergl. die Bemerkung zu diesem Patent bei I. Art; Tetrazooxydiphenyl- bez., Tetrazooxyphenyltolyläthercombinationen.

Pat. 46 623, (By.): V. z. D. v. Azofarbstoffen aus der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure. — Zusatz zu Pat. 42 021 (S. 448). — Vom 17. Dec. 1886 ab. Ausgelegt den 9. Juli 1888; ertheilt 30. Jan. 1889.

Patentanspruch: Neuerung in dem V. z. D. direct färbender Azofarbstoffe des Pat. 42 021, darin bestehend, dass an Stelle der dort beschriebenen Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläthern auf 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und Benzidindisulfosäure, nach dem im Pat. 39 096 angegebenen Verfahren, nur mit 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Sulfanilsäure, α-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, m-Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure, Resorcin, α-Naphtol, β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure, β-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtoldisulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G combinirt werden.

Einen dem Congo Corinth ähnlichen Farbstoff, die Combination:

n . 2 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH

erhält man, wenn man zu einer 10 kg Natriumnitrit entsprechenden Tetrazoditolylchloridlösung, die keinen Nitritüberschuss enthalten soll, eine Lösung von 15,8 kg 2 . 7 . Naphtylaminslfs. einfliessen lässt, der so viel Natriumacetat zugesetzt worden ist, dass alle freie Mineralsäure entfernt

ist. Das unlösliche „Zwischenproduct" scheidet sich ab und wird nach einstündigem Rühren in eine bis zum Schluss alkalisch gehaltene titrirte Lösung von 20 kg 1 . 4 . naphtolsulfosaurem Natron eingetragen. — Der sich direct ausscheidende Farbstoff wird abfiltrirt; er färbt ungebeizte Baumwolle schön violett an.

Man gelangt bei Verwendung von 1 Mol. 2 . 7 . N'aminsulfosäure und 1 Mol. der unten aufgeführten Componenten zu folgenden Resultaten:

2. Component	Benzidin	Tolidin	Dianisidin	Benzidin-disulfosäure
Phenol	orange	gelbstichiges roth	gelbstichiges bordeaux	blaustichiges roth
Salicylsäure	desgl.	gelbroth	blaustichiges bordeaux	desgl.
Resorcin	stumpfes rothbraun	stumpfes blaustichiges roth	desgl.	stumpfes gelbstichiges roth
p-Sulfanilsäure	gelbroth	blaustichiges roth	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
m-Phenylendiamin	stumpfes roth	stumpfes dito	desgl.	stumpfes roth
1 . Naphtol	stumpfes blaustich. bord.	blaustichiges bordeaux	lila	lila
2 . Naphtol	blaustichiges roth	blaustichiges roth	blaustichiges roth	stumpfes blaustichiges roth
1 . 4 . N'olslfs.	bordeaux	lila	rothstichiges blau	lila
1 . N'oldislfs.	gelbst. stumpf. bordeaux	gelbstichiges bordeaux	blaustichiges bordeaux	blaustichiges roth
2 . 6 . N'olslfs.	gelbstichiges bordeaux	desgl.	desgl.	desgl.
2 . 8 . N'olslfs.	blaustichiges bordeaux	lila	rothstichiges blau	blaustichiges roth
2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs.	desgl.	desgl.	desgl.	lila
2 . N'ol . 6 . 8 . dislfs.	gelbstichiges bordeaux	desgl.	desgl.	stumpfes blaustichiges roth
1 . N'amin	stumpfes blaustichiges roth	blaustichiges roth	blaustichiges bordeaux	desgl.
2 . N'amin	fleischroth	desgl.	gelbstichiges bordeaux	blaustichiges roth
1 . N'amin . 4 . slfs.	roth	gelblich roth	bläulich roth	bläulich roth
2 . N'amin . 6 . slfs.	desgl.	desgl.	bläul. bord.	desgl.
2 . N'amin . 3 . 6 dislfs.	desgl.	roth	desgl.	desgl.

Pat. 51570, (By.): Diamidodiphenylenoxyd + 1 Mol. 1 . 4 . N'olslfs. + 1 Mol. 1 . 4 . oder 2 . 7 . N'aminslfs., 1 . N'amin . 4 . 6 . bez. 4 . 7 . dislfs. oder 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. — 53494, (By.): Diamidophenyltolyl

+ 1 Mol. 1 . 5 . oder 2 . 7 . Naphtolslfs., 1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs. oder 2 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. F, + 1 Mol. 1 . und 2 . N'amin, 1 . 4 . oder 2 . 7 . N'aminslfs. — 53 986, (A.): Diamidophenyltolyl + 1 Mol. 1 . 4 . N'aminslfs. + 1 Mol. 1 . 4 . N'olslfs.; vergl. IV. Art, (S. 535). — 54 154, (By.): n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo Diamidoditoluylenoxyd-azo] n . Dioxynaphtalinslfs. (aus G-salz) oder 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs. . S . $(OH)_2$ und n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Diamidoditoluylenoxyd-azo] n . 1 . 4 . oder 2 . 7 . N'aminslfs., 1 . N'amin. 4 . 6 ., bez. 4 . 7 . dislfs., oder 2 . N'amin . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . ind. — 61 947, (By.): Man combinirt Tetrazodiphenyl, -ditolyl, oder -phenyltolyl mit 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalinslfs. S, + 1 Mol. 1 . 4 ., 1 . 5 ., 2 . 6 ., 2 . 7 . Naphtylaminslfs., 1 . N'amindislfs. (Pat. 41 957), 2 . N'amin . 3 . 6 ., 3 . 7 ., 6 . 8 . disulfosäure.

Pat. 62 659, (A.): V. z. D. eines gemischten Disazofarbstoffes. Vierter Zusatz zu Pat. 40 954. Vom 9. Sept. 1891 ab; ausgelegt 10. Dec. 1891; ertheilt 13. April 1892.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch das Pat. 40 954 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz und 1 Mol. β-Naphtol-α-monoslfs. (Bayer) entstehende Zwischenproduct mit Naphthionsäure combinirt.

Das Natronsalz der Combination:

n . 2 . N'ol. . 8 . slfs. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

kommt als Congorubin in den Handel. Die Fabrikation bietet keine besonderen Schwierigkeiten, nur muss man zur Kuppelung mit Naphthionsäure auch hier genügend lange rühren lassen, um der zunächst gebildeten Amidoazoverbindung Zeit zur Umlagerung zu lassen. Es zeigt den Nachtheil der meisten 1 . 4 . N'amincombinationen: seine Baumwollfärbungen sind äusserst säureempfindlich. Friedl. III. 697; Handb. 599; Lefèvre 281 (vergl. Pat. 43 493 (S. 510), 45 342, 47 068).

Pat. 63 952, (By.): Fünfter Zusatz zu Pat. 38 802, S. 421. Tetrazodiphenoläther werden zusammengelegt mit 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs. S und dann mit 1 Mol. 1 . 4 ., 1 . 5 ., 2 . 6 . oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs., 1 . N'amindislfs Pat. 41 957, 2 . N'amin . 3 . 6 ., 3 . 7 . oder 6 . 8 . dislfs. — 64 602, (C.): Tetrazodiphenyl plus 1 Mol. Diamidonaphtalin-α-dislfs., plus 1 Mol. 2 . Naphtol. — 65 262, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser mit Hülfe von n . OH (aa) n . NH_2 . db . Fbst., (S. 555). — 67 261, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen. — 74 726, (By.): desgleichen. — 74 775, (Kinzelberger & Co. in Prag): n . Naphtylglycin . NH . A. [azo-Tolidin, Dianisidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH (S. 457). — 80 070, (A.): n . 2 . 7 . Naphtylendiamin . dislfs. . $(NH_2)_2$ [azo - p - Diamin-azo] n . 2 . N'ol

oder 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH (S. 537). — 88 391 : vergl. (b) n . OH . pr . (zw.). Fbst. S. 293. — 93 595, (K.): n . 1 . 3 . Naphtylendiamin . $(NH_2)_2$ [azo-(aa) p-Diamin-azo] n . 1 . 4 . oder 2 . 7 . Naphtolslfs. . OH (S. 537). —

Ausserdem sind bekannt geworden die Combinationen der versagten Patentanmeldung C. 4045 (C.), welche gewonnen werden können durch Kuppelung von Tetrazodiphenyl, -ditolyl, -äthoxydiphenyl mit 1 Molecül Nitro . 2 . 6 . naphtylaminsulfosäure und 1 Molecül 1 . 4 . oder 2 . 7 . Naphtolslfs. —

III. Art: n . OH (aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 57 857, (C.): Zus. z. Pat. 55 648 (S. 462): Diaminblauschwarz E ist das 1889 erfundene Natriumsalz der Combination: n . 2 . Naphtol . 3 . 7 . dislfs. . OH [azo-Aethoxybenzidin-azo] n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db, ein schwarzes, in Wasser und Schwefelsäure schwarzblau lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen blauen Niederschlag fällt. Es färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau. Sch.-Jul. III. 228; Lehne Nr. 171; Handb. 636; Engl. Pat. 16 699/1889; Lefèvre 299. —

Pat. 58 352, (C.): Darstellung von Farbstoffen, indem man die Zwischenkörper: n . Amidonaphtolslfs. B . NH_2 . OH . db [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenol . n = n] mit einem Aequivalent 1 . 4 . Naphtolsfs. oder 2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. vereinigt. — 67 261, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser, indem man mit n . OH (aa) n . NH_2 . OH . db . Fbst. vorfärbt. — 68 462, (C.): Fünfter Zusatz zu Pat. 55 648: Diaminblau B: (C.), Congoblau BX: (A.), Benzoblau BX: (By.), ist das von Bammann & Ulrich, bez. von Hoffmann 1890 erfundene Natriumsalz der Combination: n . 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH . db. Es ist ein röthlich-schwarzes, in Wasser blauviolett, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen violetten Niederschlag fällt. Der Farbstoff dient zum Blaufärben ungebeizter Baumwolle und auch zum Klotzen über Baumwolldruck. Die Färbungen lassen sich gut mit essigsaurem Zinn ätzen. Sch.-Jul. III. 217; Lehne Nr. 168; Handb. 621; Engl. Pat. 13 443/1890; Franz. Pat. 210 033; Ital. Pat. XXV. Nr. 29 631; Lefèvre 291.

Pat. 69 155, (By.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser. — 71 015, (By.): desgleichen. — 74 593, (C.): Auch dieses Patent schützt die Darstellung von Diaminblau B X (cf. S. 467). Man gewinnt den Farbstoff, indem man 21 kg Tolidin tetrazotirt und in stets alkalisch gehaltener Lösung mit 38 kg 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. zusammenlegt. Nach beendeter

Kuppelung lässt man eine titrirte Lösung von ca. 25 kg 1 . 4 . Naphtolslfs. einlaufen und filtrirt nach 6stündigem Rühren den Farbstoff ab. Er zeigt die oben angegebenen Eigenschaften. Es ist also vollkommen gleichgültig, ob man zuerst oder zuletzt die H-Säure, bez. die 1 . 4 . Naphtolslfs. mit der Tetrazoverbindung des (aa) p-Diamins zusammenlegt. — 75 762, (C.): Zur Darstellung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung dienen die Combinationen: n . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db [azo - Benzidin oder Tolidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH (S. 559). — 77 286, (A.): Zur Herstellung der Combination: n . 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Dianisidin-azo] n . 2 . Oxynaphtoësäure . OH tetrazotirt man 24,4 kg Dianisidin in bekannter Weise mit ca. 14 kg Nitrit und lässt die Lösung der Tetrazoverbindung in eine durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 26 kg Amidonaphtolsulfosäure G einlaufen. Die Bildung des Zwischenkörpers, welcher sich als schwarzer, unlöslicher Niederschlag abscheidet, ist in aller Kürze beendet. Dann giebt man eine Lösung von 19 kg 2 . Oxynaphtoësäure hinzu, kocht nach vollendeter Farbstoffbildung auf, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade tief indigoblau. — 81 836, (C.): Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther werden tetrazotirt und combinirt mit je 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. und 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. S. —

Pat. 82 074, (By.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Benzidin u. s. w. und der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure. Vom 20. Juni 1893; ertheilt 21. Juni 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. einfachen und gemischten Disazofarbstoffen aus den Tetrazoverbindungen von zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe geeigneten Diaminen und der α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure.

2. Ausführung des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung folgender Diamine zur Darstellung der einfachen und gemischten Farbstoffe:

Benzidin, Diamidophenyltolyl (gem. Pat. 50 983, S. 497), Tolidin, Diamidoalkyloxydiphenyl (gem. Pat. 46 134, S. 426), Diamidodiphenoläther, Diamidodiphenylenoxyd (gem. Pat. 51 570), Diamidostilbendisulfosäure (gem. Pat. 38 735), p-Phenylendiamin und folgender Componenten zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe:

Salicylsäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-$\alpha_2 \alpha_4$-disulfosäure S, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtol-$\beta_2 \alpha_4$-disulfosäure (ε), β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure, α_1-Amido-β_1-naphtoläther-β_3-monosulfosäure, α_1-Amido-α_4-naphtol-β_2-β_3-disulfosäure (gemäss Pat. 70 201,

S. 539), β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure (γ) (gem. Pat. 57 857) und α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.

Die genannte 1 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. kann man gewinnen durch Verschmelzen der 1 . Amidonaphtalin . 6 . 8 . dislfs., welch letztere man erhält gemäss Pat. 75 084 und 80 853 durch Sulfuriren der 1 . Amidoacetnaphtalin . 8 . slfs. und Abspalten der Acetgruppe. Sie eignet sich vorzüglich zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen, die sich durch vollkommene Alkaliechtheit auszeichnen und sich, falls alkalisch combinirt wurde, auf der Faser diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen, äusserst walkechten Färbungen kuppeln lassen. Die Klarheit der Farbnüance übertrifft diejenige der H-Säurecombinationen.

Beispiel: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . ind.

18,4 kg Benzidin werden diazotirt, und die erhaltene Lösung von Tetrazodiphenyl wird in eine Lösung von 24,6 kg 1 . 4 . naphtholsulfosaurem Natron, welcher 30 kg Natriumacetat zugesetzt werden, einfliessen gelassen. Lässt sich freie Tetrazoverbindung nicht mehr nachweisen, so giebt man eine gut gekühlte Lösung von 24 kg 1 . 8 . Amidonaphtol. . 6 . slfs. hinzu und arbeitet wie gewöhnlich auf. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle violette Nüancen.

Die nach ähnlichem Verfahren dargestellten Farbstoffe haben folgende Nüance:

Farbstoff aus:

Base + 2 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . sulfosäure.	
Benzidin	blau
Diamidophenyltolyl .	blau
Tolidin	blau
Diaminäthoxydiphenyl	grünblau
Diaminphenoläther . .	grünblau
Diamindiphenylenoxyd	blau
Diaminstilbendisulfos. (a. m. a.)	blau
p-Phenylendiamin (b) .	blaugrau

Benzidin + 1 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.	
+ Salicylsäure . . .	braun
+ 1 . 4 . N'aminslfs. .	rothbraun
+ 1 . 4 . Naphtolslfs.	violett
+ 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	grau

Tolidin + 1 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.	
+ 1 . 4 . N'aminslfs. .	braun
+ 2 . 7 . N'aminslfs. .	rothbraun
+ 2 . 7 . N'olslfs. .	blauviolett
+ 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. . . .	blau

Diamidodiphenoläther + 1 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs.	
+ 1 . Amidon'alin . 4 . 8 . dislfs.	violett
+ 1 . 2 . Amidon'oläther . 6 . slfs. . .	violettgrau
+ 1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs. ε	blau
+ 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . sulfosäure . . .	grünl. blau

Pat. 82 283, (C.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Chlor-α_4-β_3-naphtolsulfosäure. 13. Dec. 1893; 1. Juni 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Chlor-α_4 β_3-naphtolsulfosäure, darin bestehend, dass ein Molecül der Tetrazoderivate der Paradiamine entweder mit zwei Molecülen jener Säure oder nur mit einem Molecül derselben und mit einem Molecül der Sulfosäure oder Carbonsäure eines Amins, Phenols oder Amidophenols verbunden wird.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

a) die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl gemäss Pat. 46 134 (S. 426), Diamidophenoläther mit 2 Mol. β_1-Chlor-α_4 β_3-naphtolsulfosäure combinirt werden;

b) eine Diazogruppe der genannten Tetrazoderivate mit β_1-Chlor-α_4 β_3-naphtolsulfosäure, und die andere mit 1 Mol. α_1 α_2-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure, Salicylsäure verbunden wird.

Die 2.Chlor.8.n'ol.6.slfs. entsteht, wenn man 24 kg γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung mit 7 kg Nitrit mischt, das Gemisch in 40 kg Salzsäure, versetzt mit Eis, einträgt, 10 kg Kupferchlorür gelöst in concentrirter Salzsäure hinzugiebt und das Ganze bei 10 bis 20° C. 12 Stunden lang stehen lässt. Man fällt das Cu mit H_2S und kann die filtrirte Flüssigkeit unmittelbar zur Farbstoffdarstellung benutzen. Auch diese Chlornaphtolsulfosäure liefert wie diejenige aus der 1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs. dargestellte (Pat. 82 285, S. 524) Farbstoffe mit besonders klarer Nüance und grosser Alkalibeständigkeit.

Nüancen der Farbstoffe aus einem Mol. 2.Chlor.8.n'ol.6.slfs.,

und 1 Mol. ↓	einem Mol. der Tetrazoverbindung von			
	Benzidin	Tolidin	Diamidoäth-oxydiphenyl-	Diamido-diphenoläther
2.Chlor.8.n'ol.6.slfs.	rothblau	blau	indigblau	grünblau
1.4.Naphtolslfs.	violettblau	rothblau	blau	indigblau
2.8.Amidon'ol.6.slfs.	violett-schwarz	schwarz	blauschwarz	schwarzblau
1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs.	blau	blau	grünblau	grünblau
Salicylsäure	violett	violett	violett	blauviolett

Pat. 82 285 (Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a/M.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$-Chlornaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure. Vom 20. Dec. 1893; 1. Juli 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Perichlornaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, darin bestehend, dass Tetrazoderivate der Paradiamine entweder mit 2 Mol. jener Säure oder mit 1 Mol. derselben und 1 Mol. einer Naphtolsulfosäure oder Amidonaphtolsulfosäure verbunden werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl (gemäss Pat. 46 134), Diamidodiphenoläther combinirt werden

a) mit 2 Mol. Perichlornaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure,

b) mit 1 Mol. Perichlornaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure und 1 Mol. $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure.

Die 1.8.Perichlornaphtol.3.6.dislfs. entsteht nach bekannten Methoden durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl aus der 1.8.Amidonaphtol.3.6.dislfs. Die mit ihrer Hülfe gewonnenen Disazofarbstoffe besitzen eine hervorragend reine Farbnüance. So ersetzt sie z. B. vortheilhaft die 2.N'ol.7.slfs. im Diaminblauschwarz (dem gemischten Product aus Diamidoäthoxydiphenyl, 2.7.N'olsfs. und 2.8.Amidon'ol.6.slfs.), das zur Erzielung blauer Entwicklungsfarbstoffe benutzt wird. Man kann die Perichlorn'oldisulfosäure bei der Darstellung gemischter Disazofarbstoffe an erster oder zweiter Stelle verwenden; im ersteren Falle erhält man roth gefärbte Zwischenkörper.

Farbstoff aus 1 Mol. 1.8.Perichlorn'ol.3.6.dislfs.,

und 1 Mol. ↓	einem Mol. der Tetrazoverbindung von			
	Benzidin	Tolidin	Diamidoäthoxydiphenyl-	Diamidophenoläther
Perichlorn'ol.3.6.dislfs.	violettblau	blau	grünblau	grünblau
1.4.N'olslfs.	blauviolett	violettblau	blau	desgl.
2.8.Amidon'ol.6.slfs.	violettschwarz	blauschwarz	schwarzblau	dunkelblau
1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs.	blau	grünblau	grünblau	grünblau

Pat. 82 572, (B.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. Zusatz zu Pat. 75 327 (S. 469). Vom 17. Jan. 1893; 18. April 1893; 22. Juli 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. gemischter Disazofarbstoffe aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Molecül der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden p-Diamine statt nach Anspruch 1 des Hauptpatentes 75 327 (S. 469) auf 2 Molecül der genannten Säure hier auf 1 Molecül derselben in alkalischer Lösung und dann auf 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols einwirken lässt.

2. Diejenige Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher man zur Darstellung der entsprechenden p-Phenylendiaminfarbstoffe 1 Mol. der Diazoverbindung von der Formel $NH_2—C_6H_4—n=n—X$ auf 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

3. Die besonderen Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tolidin oder Dianisidin mit 1 Mol. α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung und sodann 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure combinirt.

4. Die besondere Ausführungsform des in Anspruch 2 geschützten Verfahrens, nach welcher man 1 Mol. der Diazoverbindung von Amidobenzol-azo-α-naphtylamin nach dem Verfahren des Pat. 72 394 (S. 397) auf 1 Mol. der α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt.

Die gemischten Disazofarbstoffe dieses Zusatzpatentes lassen sich ebenso wie die ungemischten des Hauptpatentes auf der Faser weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen u. s. w. combiniren. Sie sind violett bis grünblau und zeigen eine vortreffliche Affinität zur Pflanzenfaser.

Der Farbstoff: n. 1. 5. Amidon'ol. 7. slfs.. NH_2. OH. db. [azo-Tolidinazo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH wird erhalten, wenn man 21,2 kg Tolidin tetrazotirt und in sodaalkalischer Lösung mit der Amidon'olslfs. zum schwarzbraunen Zwischenkörper combinirt, der dann, ebenfalls in sodaalkalischer Lösung, mit 25 kg 1. 4. naphtolsulfosaurem Natron gekuppelt wird. Nach 12 Stunden Rührens kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet. Er färbt Baumwolle blauviolett; aus seiner wässrigen Lösung fällt Schwefelsäure einen blauvioletten Niederschlag, durch Alkali verändert sich die Farbe wenig, viel Alkali macht sie etwas röther. Conc. Schwefelsäure löst den Körper mit rein blauer Farbe auf.

Pat. 83011, (C.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus 1.5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs. 22. Jan. 1892; 27. Aug. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus der 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs. des Pat. 75432, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der p-Diamine mit 2 Mol. dieser Säure oder mit 1 Mol. derselben und mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols verbunden werden.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindungen von Benzidin oder Tolidin combinirt wird mit

a) 2 Mol. 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs.,

b) 1 Mol. 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs. und 1 Mol. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs., 2. 8. Amidonaphtol. 6. slfs., 1. 4. Naphtolslfs., Salicylsäure, 1. Amidonaphtalin oder m-Phenylendiamin.

Die 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs. entsteht, indem man die 3. 7. Naphtalindisulfosäure durch Sulfurirung in die 1. 3. 7. Naphtalintrislfs. überführt, dann nitrirt, reducirt und die 8. Amidonaphtalin. 1. 3. 7. trislfs. mit Alkalien verschmilzt. Die Farbstoffe, welche diese Säure als Componenten enthalten, stehen denjenigen nahe, welche mit der 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. H gewonnen werden können. Die (aa) Disazofarbstoffe sind blau, leicht löslich in Wasser, fixiren sich aber trotzdem sehr gut auf ungebeizter Baumwolle und sind gut säurebeständig; sie unterscheiden sich von jenen indessen sehr wesentlich in ihrem Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Die Entwickelungen zeigen nämlich durchweg tiefblaue Töne. Während z. B. die Farbstoffe aus Tetrazokörpern und Amidonaphtoldisulfosäure II bei der Entwickelung mit β-Naphtol graue Töne liefern (s. Pat. 75992), erhält man bei Einwirkung dieses Körpers auf die mit salpetriger Säure behandelten Färbungen der analogen neuen Farbstoffe indigoblaue Färbungen von vorzüglicher Lichtechtheit und absoluter Waschechtheit.

Darstellung des gemischten Farbstoffes:

n. 1. 5. Amidonaphtol. 3. 7. dislfs.. NH_2. OH. db. [azo-Tolidin-azo]
n. 1. 4. Naphtolslfs.. OH.

21,2 kg Tolidin werden in die Tetrazoverbindung übergeführt, und diese möglichst rasch mit der alkalischen Lösung von 32 kg 1. 5. Amidon'ol. 3. 7. dislfs. vermischt. Die Bildung des Zwischenkörpers findet augenblicklich statt; deshalb ist beschleunigtes Arbeiten geboten. Man trägt nun eine Lösung von 23 kg 1. 4. Naphtolslfs. ein. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgefällt.

mit 1 Mol. 1 . 5 . Amidon'ol . 3 . 7 . dislfs. und 1 Mol.	Die Combination von 1 Mol. Benzidin	Tolidin
1 . 5 . Amidon'ol . 3 . 7 . dislfs. färbt Baumwolle	dunkelblau	grünblau
1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. „ „	blau	desgl.
2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. „ „	blauschwarz	schwarzblau
1 . 4 . Naphtolsulfosäure „ „	violettblau	blau
Salicylsäure „ „	braun	braun
1 . Amidonaphtalin „ „	violett	violett
m-Phenylendiamin „ „	braunviolett	braunviolett

Pat. 84 610, (C.): Tetrazoditolyl, bez. -dianisidin wird gekuppelt mit 1 Mol. 1 . 7 . Amidonaphtol und 1 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 3 . 6 bez. 2 . 4 . disulfosäure (S. 544).

Pat. 84 859, (C.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure; 2. Juni 1894; 30. Dec. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von gemischten Disazofarbstoffen, welche sich von der Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure ableiten, darin bestehend, dass Tetrazokörper mit 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. der Sulfo- oder Carbonsäure eines Amins oder Phenols verbunden werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin combinirt wird mit 1 Mol. Phenyl-γ-amidonaphtolslfs. in alkalischer Lösung und 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure, α_1 α_2-Naphtolslfs., γ-Amidonaphtolslfs. gemäss dem Verfahren des Pat. 57 857, Amidonaphtoldislfs. H.

Phenylirt man die Amidogruppe der 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs., so erhält man eine 2 . Phenylamido . 8 . n'ol . 6 . slfs., die zur Herstellung werthvoller Azofarbstoffe dienen kann. Diese sind im allgemeinen schwerer löslich und von dunklerer Nüance als die nicht phenylirten. Besonders werthvoll sind die gemischten Disazofarbstoffe, deren einer Component die Phenylamidon'olslfs. ist. Je nach der Natur des anderen variirt dann die Nüance. Gemeinsam ist allen eine grosse Färbeintensität und Lichtechtheit. Die in alkalischer Lösung gebildeten Combinationen unterscheiden sich von den bekannten Azoderivaten des Phenyl-β-naphtylamins durch ihre Verhalten gegen Mineralsäuren und besonders salpetrige Säure; sie enthalten im Gegensatz zu diesen eine freie Phenylamidogruppe, wie folgende Constitutionsformeln zeigen.

$C_6H_5 . n = n$ — [naphthalene ring with OH, SO_3Na] — $NH . C_6H_5$

[b. Anilin-azo] n. Phenylamidon'ol-slfs. . NH_2 . OC_6H_5

[naphthalene ring with N(—$NH . C_6H_5$), N . C_6H_5]

[b. Anilin-azo] n. 2. Phenyl-naphtylamin . NH_2 . C_6H_5 (Zinke, Ber. 20, S. 1169).

Sie gehen daher bei der Behandlung mit Mineralsäuren nicht in Naphtophenazinderivate über. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird der Wasserstoff der Imidogruppe durch NO ersetzt, und es entstehen schwer lösliche Nitrosaminfarbstoffe. Deshalb genügt bei den Farbstoffen dieser neuen Gruppe einfaches Behandeln der gefärbten Gewebe mit salpetriger Säure zur vollkommenen Fixirung. Die Combination soll in alkalischer Lösung vorgenommen werden; sie lässt sich auch in saurer bewerkstelligen, die so entstandenen Körper dürften indessen dann dem obigen Formelbild nicht entsprechen.

Beispiel: 12,2 kg Dianisidin werden genau tetrazotirt und mit einer Lösung von 12,2 kg 1.4. Naphtolslfs. vermischt. Dann lässt man in eine kalte Sodalösung einlaufen. Zu dem auf diese Weise gebildeten Zwischenkörper giebt man eine Lösung von 16 kg 2. Phenylamido. 8. n'ol. 6. slfs. Es bildet sich innerhalb 24 Stunden ein dunkelblauer Niederschlag, den man nach dem Erhitzen zum Sieden abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung von p-Diaminen

combinirt mit 1 Mol 2. Phenylamido. 8. n'ol. 6. slfs. und 1 Mol.	Angewandte p-Diamine: Benzidin	Tolidin	Dianisidin
	ungebeizte Baumwolle wird gefärbt		
Salicylsäure	braun (?)	dunkelblau	schwarz
1.4. Naphtylaminsulfosäure	violett	violett	violettschwarz
1.4. Naphtolsulfosäure	desgl.	rothblau	dunkelblau
2. Amido. 8. naphtol. 6. slfs.	schwarz	schwarz	schwarz
1.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	schwarzblau	schwarzblau	dunkelblau

Pat. 85 389, (B.): vergl. Zwischenproducte zur Darstellung von (aa) Disazofarbst. III. Ord. (S. 562). — 86 200, (A.): n. 2. 3. Diamidonaphtalin.

8 . oxy . 6 . slfs. . $(NH_2)_2$. OH [azo - Benzidin, Tolidin, Dianisidin - azo] n . 1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs. . OH. — 86 716, (C.): Die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl und Diamidodiphenoläther werden gekuppelt mit 1 Mol. 1 . Alkylamido . 8 . naphtol . 3 . 6 dislfs. und 1 Mol. 1 . 4 . Naphtolslfs. oder 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs.; vergl. die Tabelle in der VI. Art, S. 546.

Pat. 89 910, (By.): V. z. D. von substantiven Azofarbstoffen aus Benzidin bez. dessen Analogen und Amidonaphtoldisulfosäure. 26. Febr. 1893; 24. Nov. 1896.

Patentanspruch: V. z. D. von substantiven Azofarbstoffen mit Hülfe der Amidonaphtoldisulfosäure S (α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2 β_1-dislfs.), darin bestehend, dass man unter Benutzung des Verfahrens des Pat. 82 966 (S. 475) die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin oder Dianisidin in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. der folgenden Farbstoffcomponenten vereinigt: α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2-slfs., α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-dislfs., β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-slfs. (γ), β_1 β_3- und β_1 β_4-Dioxynaphtalin, α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α-slfs., β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-slfs., β_1 β_4-Amidonaphtol.

Die 1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . dislfs. S erhält man, wenn man die 1 . Naphtylamin . 2 . 8 . dislfs. des Pat. 40 571 (S. 142) mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die entstehende 1 . 8 . Naphtsultam . 2 . 4 . dislfs. mit Alkalien verschmilzt. Tetrazoverbindungen bilden mit ihr, in molecularem Verhältniss in essigsaurer Lösung combinirt, „Zwischenkörper", die sich alkalisch mit den genannten Componenten zu gemischten (aa) Disazofarbstoffen zusammenlegen lassen.

Farbstoff aus n . 1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . dislfs. . NH_2 . OH . ind. [azo-

Benzidin . n = n]	Tolidin . n = n]	Dianisidin . n = n]	combinirt mit
färbt ungebeizte Baumwolle			
blau	grünblau	grünblau	1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs.
desgl.	desgl.	desgl.	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.
desgl.	desgl.	desgl.	2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.
violettblau	violettblau	desgl.	2 . 6 . Dioxynaphtalin
grünblau	grünblau	desgl.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs.
violett	violettblau	blau	2 . Naphtol
violettblau	blau	grünblau	1 . 4 . Naphtolslfs.
violett	blauviolett	blau	2 . 7 . Amidonaphtol
		desgl.	2 . 7 . Dioxynaphtalin

Pat. 90962, (A.): V. z. D. eines gemischten, substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-slfs. 3. Sept. 1892; 6. Febr. 1897.

Patentanspruch: V. z. D. eines gemischten, substantiven Disazofarbstoffes aus $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-slfs., darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Dianisidins zunächst in sodaalkalischer Lösung mit einem Molecül dieser Säure zu einem Zwischenproduct combinirt und dasselbe dann einwirken lässt auf 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monoslfs.

n. 1. 8. Amidon'ol. 4. slfs.. NH_2. OH. db. [azo-Dianisidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH

färbt ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade grünstichig blau.

Pat. 91817, (J.): Darstellung von Diamidfarbstoffen aus Azofarbstoffen. Als brauchbarer Zwischenkörper ist genannt: n. 2. Naphtol. OH [azo-Benzidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db.

Pat. 93276, (B.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. Zusatz z. Pat. 75469 (S. 472). Vom 10. Jan. 1893; 7. April 1893; 28. Juni 1897.

Patentansprüche: 1. Diejenige Ausführungsform des im Anspruch 1b des Hauptpat. 75469 geschützten Verfahrens, nach welcher man 1 Mol. der Diazoverbindung von [b. Anilin-azo] n. 1. Naphtylamin. db. gemäss dem Verfahren des Pat. 72394 auf 1 Mol. der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. J in alkalischer Lösung einwirken lässt (S. 302 und 318).

2. V. z. D. gemischter Disazofarbstoffe aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, darin bestehend, dass man mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe dienenden Paradiamine statt nach Anspruch 1a des Hauptpat. 75469 auf 2 Mol. der genannten Säure hier auf 1 Mol. derselben in alkalischer Lösung und dann auf 1 Mol. eines anderen Amins und Phenols einwirken lässt.

3. Die besonderen Ausführungsformen des im Anspruch 2 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man mit 1 Mol. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure als ersten Componenten in alkalischer Lösung 1 Mol. Tolidin und sodann 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-slfs. oder m-Toluylendiamin als zweiten Componenten, ferner 1 Mol. Benzidin und sodann 1 Mol. Chrysoidinslfs. oder α-Naphtylamin als zweiten Componenten combinirt.

Von besonderer Wichtigkeit ist der nach dem Verfahren dieses Patentes hergestellte Farbstoff: n. 2. 5. Amidon'ol. 7. slfs.. NH_2. OH. db. [azo-Tolidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH,

das Oxaminblau 3 B der (B.), welches Baumwolle im Seifenbade unter Zusatz von Kochsalz schön violettblau färbt. Es wurde 1893 von Julius erfunden.

Darstellung: 21,2 kg Tolidin werden tetrazotirt. Dann macht man die salzsaure Lösung vorsichtig und bei niederer Temperatur schwach soda-alkalisch und fügt nun unter beständigem Rühren die gleichfalls soda-alkalische Lösung von 24 kg 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. hinzu. Die Bildung des Zwischenkörpers, welcher sich als braunschwarzer Niederschlag abscheidet, ist binnen Kurzem beendet. Wenn sich keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisen lässt, giebt man eine Lösung von 25 kg 1 . 4 . naphtolsulfosaurem Natron hinzu und rührt 12 Stunden. Alsdann kocht man auf, salzt aus, presst und trocknet.

Oxaminblau ist ein dunkelbraunes Pulver, welches in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung einen violetten, conc. Natronlauge gleichfalls einen violetten Niederschlag. In Schwefelsäure löst es sich reinblau, beim Verdünnen fallen violette Flocken aus. — Sch.-Jul. III. 219; Färberzeitung 1893/94, 261; Amer. Pat. 521 095; Engl. Pat. 2614/93; Franz. Pat. 227 892.

Kuppelt man Tolidin zuerst mit 1 . 4 . N'olslfs. zu dem Zwischenkörper n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH [azo-Tolidin-n═n] und dann in alkalischer Lösung mit 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs. J., so erhält man den gleichen (aa) Disazofarbstoff. Eine stellungsisomere Verbindung entsteht dagegen, wenn man die Kuppelung mit der J-Säure nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung vornimmt; man erhält dann Nüancen, welche wesentlich röther sind, und sich nicht mehr, wie die isomeren, auf der Faser in diesem Componenten diazotiren und combiniren lassen.

n . J-Säure . NH_2 . OH . db. [azo-Tolidin-azo] b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$ färbt braunviolett,

n . J-Säure . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin-azo] n . 1 . Naphtylamin . (NH_2) . db. färbt bräunlich violett,

{n . J-Säure . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin-azo]} b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$ [azo-b . Sulfanilsäure], ebenfalls nach obigem Patent hergestellt, färbt rothbraun (cf. S. 246).

Endlich sind noch zu nennen die Combinationen der versagten Patentanmeldung C. 4449, (C.): n . pr . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs. . $(OH)_2$ [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl und Dianisidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. . NH_2 . OH . db. —

IV. Art: n . NH_2 (aa) n' . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 95).

Pat. 38 664, (By.): vergl. b . NH_2 (aa) b . NH_2 . Fbst.; S. 443. 1 Mol. Benzidinmonosulfosäure wird tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder deren Sulfosäuren und das entstandene Zwischen-

product gekuppelt mit einem ebensolchen Componenten, der aber vom ersten verschieden ist. — 39 096, (A.): vergl. n . OH (aa) n . NH_2 . Fbst. S. 514; Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl + 1 Mol. 1 . Naphtylamin oder 1 . N'amin . 4 . slfs., + 1 Mol. 2 . N'amin . 6 . slfs. — 40 247, (By.): s. II. Art, S. 515. Tetrazodiphenoläther werden zusammengelegt mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren und 1 Mol. eines anderen der genannten Amine.

Pat. 41 095, (A.): Neuerung in dem V. z. D. gemischter Azofarbstoffe aus Benzidin, bez. Tolidin und 2 . Naphtylamindislfs. R. Dritter Zusatz zu Pat. 28 753 (S. 439). Vom 30. März 1887.

Patentansprüche: 1. Die Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenyl- oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. Naphtylamindislfs. R zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des unter 1 genannten Zwischenproductes mit 1 . und 2 . Naphtylamin, 1 . und 2 . Naphtylaminslfs., Phenol und 1 . und 2 . Naphtol.

Die zur Darstellung des Zwischenproductes angewandte 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. erhält man, wenn man 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. unter Druck mit Salmiakgeist erhitzt. Zur Darstellung des Zwischenproductes verwendet man auf 9,2 kg Benzidin: 17,5 kg naphtylamindisulfosaures Natron und 30 kg Natriumacetat; es stellt eine dunkelrothe Gallerte dar und ist schon nach wenigen Stunden vollkommen fertig gebildet. Trägt man sie in eine Lösung von 14 kg 2 . 6 . n'aminsulfosaurem Natron (Brönner) in 500 l Wasser ein, so erhält man nach längerem Rühren einen Farbstoff, der als

Brillantcongo G: (A.), (By.), (L.); Rouge Congo brillante G: (R. F.) in den Handel kommt. Er ist das Natriumsalz der n . 2 . N'amin . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] n . 2 . N'amin . 6 . slfs. . NH_2 . ind. und wurde erfunden von Krügener im Jahre 1886. Br. ist ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver, aus dessen Lösung durch Salzsäure ein braunrother Niederschlag gefällt wird, während Essigsäure sie etwas blauer färbt und Natronlauge sie unverändert lässt. Schwefelsäure löst Br. blau, beim Verdünnen bildet sich eine violette Fällung. Baumwolle, Wolle und Halbseide werden schön roth gefärbt, letztere unter Zusatz von 5% Seife und 3% Krystallsoda bei 80 bis 90° C. Die Lichtechtheit auf Baumwolle lässt zu wünschen übrig, während sie bei Wollfärbungen ganz gut ist. — Sch.-Jul. III. 179; Lehne Nr. 135; Handb. 596; Schultz, Chem. II. 2, 308; Friedl. I. 477; Lefèvre 283; falsch angegeben

in Hummel-Kn. 312, Engl. Pat. 6687/1887; Franz. Pat. 160 722/1887; Ital. Pat. $\frac{\text{Vol. 21, 23 033}}{\text{Vol. 45, 343}}$; Oesterr.-Ungar. Pat. $\frac{27\,581}{49\,916}$/1887;

Ersetzt man in der Methode zur Darstellung von Brillantcongo G die 2.6. N'aminslfs. durch die äquivalente Menge 1.4. N'aminslfs., so erhält man das Brillantpurpurin R (Brillantcongo R): (A.), (By.), (L.); Purpurine brillante R: (R. F.): n. 2. N'amin. 3. 6. dislfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] n. 1. N'amin. 4 slfs.. NH_2. ind. Auch hier ist bei der Fabrikation besonders darauf zu achten, dass der Bildungsprocess nicht vor seiner Beendigung unterbrochen werde, da sonst unfehlbar die Nüance des Productes leidet. Es ist ein rothes, amorphes, in Wasser und Alkohol roth bis gelbroth lösliches Pulver. Wird die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, durch Natronlauge eine rothe Fällung. Schwefelsäure löst Br. blau auf, beim Verdünnen scheidet sich die Farbsäure als blauschwarzer Niederschlag ab. Ungebeizte Baumwolle und Leinen werden im Seifenbade unter Zusatz von 20% Kochsalz gefärbt, die Färbungen sind nicht lichtecht, vertragen aber gelindes Chloren ganz gut. — Sch.-Jul. III. 209; Lehne Nr. 164; Handb. 597; Lefèvre 341.

Brillantcongo R: (A.), (By.), L.); Rouge Congo brillante R: (R. F.) ist die von Krügener 1886 zuerst hergestellte Combination: n. 2. N'amin. 3. 6. dislfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] n. 2. N'amin. 6. slfs.. NH_2. ind. Es unterscheidet sich also von Brillantcongo G nur dadurch, dass hier Tolidin an Stelle von Benzidin angewandt wird. Im Uebrigen schliesst sich die Darstellung eng an jene an. Br. ist ein braunes, in Wasser braunroth lösliches Pulver. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen rothbraunen, Natronlauge einen gelbrothen Niederschlag, während Essigsäure die Lösung nur etwas blauer macht. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen fällt ein braunschwarzer Niederschlag aus. Baumwolle wird im Seifenbade, gewöhnlich unter Zusatz von Kochsalzlösung, schön roth gefärbt. Br. ist in Spiritus leicht löslich. Baumwollfärbungen verändern sich bald am Licht, Wollfärbungen sind weit beständiger. — Sch.-Jul. III. 210; Lehne Nr. 156; Handb. 596; Schultz, Chem. II. 2, 317; Lefèvre 341; Friedl. I. 477.

Pat. 43 100, (A.): Tetrazodiphenyl-o-dislfs., hergestellt aus Nitrobenzolsulfosäure, wird zusammengelegt mit 1 Mol. 2. Naphtylamin und 1 Mol. 2. Naphtylamin. 6. slfs.

Pat. 43 125, (A.): Neuerung in dem V. z. D. v. gemischten Azofarbstoffen aus Benzidin, bez. Tolidin und α-Amidonaphtalin. δ. dislfs. Zusatz zu Pat. 28 753. Vom 28. Juli 1887.

Patentansprüche: 1. Die Combination von 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes oder Tetrazoditolylsalzes mit 1 Mol. 1 . Amidonaphtalin . 4 . 8 . dislfs. zu einem Zwischenproduct, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher mit noch 1 Mol. eines Phenols oder Amins sich zu verbinden vermag.

2. Das Verfahren der Herstellung von Azofarbstoffen durch Combination des in 1 genannten Zwischenproductes mit 2 . Naphtylamin.

Die Combinationen:

n . 1 . N'amin . 4 . 8 . dislfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin (bez. Tolidin)-azo] n . 2 . N'amin . NH_2 . ind.

werden technisch nicht gewonnen, sie färben Baumwolle bläulichroth.

Pat. 43 169, (By.): Neuerung an dem unter Pat. 41 761 patentirten Verfahren z. D. v. blaurothen Azofarbstoffen aus Benzidin oder Tolidin. Zweiter Zusatz zu 41 761 vom 21. Dec. 1886. Vom 24. März 1887 ab; ausgelegt 11. Aug. 1887; ertheilt 14. März 1888.

Patentanspruch: V. z. H. v. Zwischenproducten, welche die Eigenschaft haben, in Combination mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren Farbstoffe zu bilden, die ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben, durch Einwirkung von 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläthern (von Methyl- oder Aethyläther) auf 1 Mol. einer methylirten oder äthylirten 2 . Naphtylaminsulfosäure.

Die im Patentanspruch erwähnten Zwischenkörper werden durch Combination äquimolecularer Mengen von Tetrazoverbindungen mit den Componenten in stark verdünnter essigsaurer Lösung gewonnen. Um z. B. den braunschwarzen Zwischenkörper: n . Methyl . 2 . n'amin . 7 . slfs. . NH . R [azo-Tolidin . n = n] mit 2 . N'amin . 7 . slfs. zu combiniren, bringt man beide in essigsaurer Lösung zusammen und lässt so lange rühren, bis eine salzsauer gemachte Probe beim Erhitzen keine Stickstoffentwickelung mehr zeigt. Dann erst neutralisirt man und fällt das Natronsalz der Verbindung: n . Methyl . 2 . n'amin . 7 . slfs. . NH . R [azo - Tolidin - azo] n . 2 . N'amin . 7 . slfs. . NH_2 . ind. aus.

Es kommt als:

Rosazurin G: (By.), (L.), in den Handel. Der Farbstoff wurde von Hassenkamp & Duisberg 1886 erfunden und ist ein rothbraunes, in heissem Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver, welches ungebeizte Baumwolle im Seifenbade blauroth färbt. Die Färbungen sind wenig lichtecht. In seinem chemischen Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit der B-Marke. — Sch.-Jul. III. 207; Lehne Nr. 161;

Handb. 598; Friedl. II. 376; Schultz, Chem. 317; Engl. Pat. 17083/1886; Lefèvre 345.

Pat. 46134, (C.): Unter dies Patent soll nach Friedl. II. 421, Sch.-Jul. III. 225 und Lefèvre 299 das Diaminroth NO: (C.) des Handels fallen (S. 426). Das dürfte rechtlich zweifelhaft sein, da in seinem Patentanspruch n . NH_2 (aa) n' . NH_2 Combinationen nicht aufgenommen worden sind, während allerdings das Beispiel 4 der Patentbeschreibung die Darstellung einer derartigen Verbindung erläutert. D. ist ein grünliches, krystallinisch aussehendes Pulver, in Wasser mit rother, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen violetten Niederschlag. Es dient zum Rothfärben ungebeizter Baumwolle. — Lehne Nr. 166; Handb. 599; Amer. Pat. 380067; Engl. Pat. 14464/1887; Franz. Pat. 186566 und 186567. —

Pat. 46623, (By.): vergl. n . OH (aa) n . NH_2 . Fbst. S. 517. Man combinirt die Tetrazoverbindung von 1 Mol. Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, Benzidindisulfosäure mit 1 Mol. 2 . Naphtylamin . 7 . slfs. und mit 1 Mol. 1 . oder 2 . Naphtylamin, 1 . 4 . oder 2 . 6 . Naphtylaminslfs. oder 2 . N'amin . 3 . 6 . dislfs. — 46953, (A.): n . 1 . Naphtylamin . 3 . 8 . dislfs. . (NH_2) . ind. [azo-Tolidin-azo] n . 2 . Naphtylamin, bez. . 6 . slfs. . NH_2 . ind. — 51570, (By.): Man lässt die Tetrazoverbindung von Diamidoditoluylenoxyd einwirken auf 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs. und kuppelt das Zwischenproduct mit 1 . 4 ., 1 . 5 . oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs., 1 . Naphtylamin . 4 . 6 ., bez. 4 . 7 . dislfs. oder 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. — 52596, (B.): n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamidodiphenylenketoximazo] n . 2 . Naphtylamin . 6 . slfs. . NH_2 . ind. (S. 453).

Pat. 53986, (A.): V. z. D. rother, Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl. Vom 6. Dec. 1888 ab; ausgelegt 15. Aug. 1889; ertheilt 17. Sept. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. rother, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man in den durch die Pat. 28753, 35615, 39096 (S. 514), 41095 (S. 532), 41362 (S. 446), 43125 (S. 533), 41761, 42021 (S. 448), 42771, 43169 (S. 534) geschützten Verfahren dasjenige Diamidophenyltolyl, welches sich nach dem Verfahren des Pat. 52839 herstellen lässt, an die Stelle der in jenen Patenten genannten Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodixylyl setzt und 1 Mol. der aus dem Diamidophenyltolyl dargestellten Tetrazoverbindung combinirt mit:

1 Mol. Naphtylamindislfs. (Pat. 40571, S. 142) und 1 Mol. Naphthions.,

1 Mol. β-Naphtylamindislfs. R + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-monoslfs. (Brönner),

1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-β-slfs. (Brönner),
1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monoslfs.,
1 Mol. β-Naphtylamin-β-monoslfs. + 1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monoslfs.,
1 Mol. β-Naphtylamindislfs. R + 1 Mol. β-Naphtylamin,
1 Mol. β-Naphtylamindislfs. R + 1 Mol. Naphthionsäure,
1 Mol. α-Naphtylamin-δ-dislfs. + 1 Mol. β-Naphtylamin,
1 Mol. α-Naphtylamin-δ-dislfs. + 1 Mol. α-Naphtylamin,
1 Mol. β-Naphtylamin-δ-monoslfs. + 1 Mol. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monoslfs. — Vergl. n . NH_2 (aa) n . NH_2 . Fbst. S. 455 und n . OH (aa) n . NH_2 . Fbst. S. 519.

Pat. 54 154, (By.): Diamidoditoluylenoxyd tetrazotirt und combinirt mit 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs. und 1 Mol. 1. 5. oder 2 . 7 . Naphtylaminmonoslfs. oder 1 . Naphtylamin . 4 . 6 . oder 4 . 7 . dislfs. oder 2 . Naphtylamin . 3 . 6 . dislfs. — 57 370, Clayton Aniline Company: n . o-Tolyl . 2 . n'amin . A . slfs. . NH . R [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylaminslfs. . NH_2 . ind. ist ein substantiver Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle mit blauem Stich färbt, während die entsprechende Verbindung mit der B-sulfosäure ein Roth liefert, dessen Ausfärbungen einen gelben Stich zeigen. — 64 602, (C.): Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Diamidonaphtalin-α-disulfosäure + 1 Mol. 2 . Naphtylamin oder 2 . 6 ., bez. 2 . 7 . Naphtylaminsulfosäure. — 65 262, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (S. 555). — 67 261, (By.): desgleichen. — 71 015, (By.): desgleichen. — 74 726, (By.): desgleichen.

Pat. 74 775, (Kinzelberger & Co. in Prag, S. 457): Glycinroth: (Ki.) ist das Natriumsalz der Combination:

n . 1 . Naphtylglycin . NH . CH_2 . COOH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

Man bereitet zunächst aus der Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin und 20,1 kg 1 . Naphtylglycin den „Zwischenkörper“: n . 1 . Naphtylglycin . NH . CH_2 . COOH [azo-Benzidin . n = n], indem man rühren lässt, bis der freie Tetrazokörper verschwunden ist, und lässt diesen dann in sodaalkalischer oder besser noch in schwach essigsaurer Lösung auf 22,4 kg naphthionsaures Natron einwirken. In letzterem Falle muss man zum Mindesten 36 Stunden rühren lassen, erhält dafür aber auch ein besonders klar färbendes Product. Der getrocknete und vermahlene Farbstoff ist ein rothbraunes Pulver, dessen weinrothe, wässrige Lösung durch Salzsäure blau und durch Essigsäure graublau gefällt wird, während verdünnte Natronlauge die Farbe gelber macht. In Schwefelsäure löst sich G. blau auf, beim Verdünnen entsteht ein blauvioletter Niederschlag. Es färbt

ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade blauroth. — Sch.-Jul. III. 177.

Pat. 75411, (By.): Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. 1.6. oder 1.7. Naphtylaminslfs. + 1 Mol. 1.8. oder 2.7. Naphtylaminslfs., 2. Naphtylamin. 6. 8. dislfs., 1. Naphtylamin. 4. 8. dislfs. oder 2. Naphtylamin. 3. 6. oder 3. 7. dislfs.

Pat. 80070, (A.): V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure. Zusatz zu Pat. 79780 vom 11. Febr. 1894. Patentirt 13. Febr. 1894; 23. Febr. 1895.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 79780, darin bestehend, dass man anstatt 2 Mol. der $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindislfs. mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins zu combiniren, hier gemischte Disazofarbstoffe herstellt, indem man die eine Diazogruppe der erwähnten Tetrazoverbindung mit 1 Mol. jener Säure, die andere mit 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols, bez. einer Sulfosäure oder Carbonsäure dieser Substanzen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Herstellung gemischter Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. $\beta_1 \beta_4$-Naphtylendiamindislfs. entstehende Zwischenproduct mit nachfolgenden Substanzen combinirt: α-Naphtylamin, Salicylsäure, m-Toluylendiamin, $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonoslfs. und β-Naphtol.

Auch die gemischten (aa) Disazofarbstoffe, in denen sich als ein Component das 2.7. Naphtylendiamin befindet, sind säurebeständig, soweit nicht der zweite einen gegentheiligen Einfluss hat; sie lassen sich auf der Faser weiter diazotiren und combiniren.

n. 2. 7. N'ylendiamin. $(NH_2)_2$. db. [azo-Benzidin-azo] n. 1. N'amin. NH_2. db. färbt roth. Auf der Faser diazotirt und combinirt mit m-Toluylendiamin: Schwarzbraun.

Steht an Stelle von 1. N'amin:

Salicylsäure	so erhält man	orange
m-Toluylendiamin . .	Combinationen,	rothbraun
1. 4. Naphtolslfs. N. W.	die Baumwolle	corinth
2. Naphtol	anfärben:	violett.

Pat. 93595, Kl. 22, Kalle & Co. in Bieberich a/Rh.: V. z. D. von Azofarbstoffen unter Verwendung von $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure. Vom 31. März 1895; 22. Juli 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Azofarbstoffen durch Combination der Diazoverbindungen der Monoamine mit der $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-slfs. des Pat. 89 061 in saurer oder alkalischer Lösung.

2. V. z. D. von einfachen (aa) Disazofarbstoffen durch Combination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit 2 Mol. der $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-slfs. des Pat. 89 061 in saurer oder alkalischer Lösung.

3. V. z. D. von gemischten Disazofarbstoffen, indem man die Zwischenproducte aus den Tetrazoverbindungen der üblichen p-Diamine mit 1 Mol. der $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylendiamin-β_3-slfs. des Pat. 89 061 in saurer oder alkalischer Lösung mit einem weiteren Molecül eines Amins, Phenols, Amidophenols bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt.

4. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen von Anilin, Sulfanilsäure, Xylidin, p-Nitranilin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtylamin, Dehydrothio-p-toluidinslfs., Dehydrothio-m-xylidinslfs.

5. Die Ausführungsform des unter 2. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin.

6. Die Ausführungsform des unter 3. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, p-Phenylendiamin einerseits und α_1-Naphtylamin-β_2-sulfosäure, Naphthionsäure, α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure, β-Naphtylaminsulfosäure Brönner, α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure, β-Naphtolsulfosäure F, Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2 \beta_3$-disulfosäure, Salicylsäure, Oxytoluylsäure ($OH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 3$), Oxytoluylsäure ($OH : CH_3 : COOH = 1 : 3 : 4$) andererseits.

Bemerkenswerth ist, dass die m-Naphtylendiaminsulfosäure durch Einwirkung von Ammoniak auf die 1. Naphtylamin. 3. 6. dislfs., oder noch vortheilhafter auf die entsprechende Naphtoldislfs. entsteht, dass also direct eine Sulfogruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird (Pat. 89 061). Die Combinationen von Diazoverbindungen mit den aus den Pat. 70 019, 70 890, 71 157 und 67 017 bekannten Naphtylendiaminslfsrn. sind bisher nicht in den Handel gekommen, da sie gegenüber den bereits eingeführten Farbstoffen in Bezug auf Gesammtechtheit wohl nicht als concurrenzfähig erscheinen dürften. Ob die Azofarbstoffe der m-Diamidonaphtalinslfs. eine Rolle in der Technik spielen werden, hängt ganz vom Preise der Säure ab, welcher sich übrigens nicht besonders hoch calculirt, da die 1. Naphtol. 3. 6. dislfs. eine gut zugängliche, allerdings durch Patent geschützte Ver-

bindung ist. Die mit ihrer Hülfe dargestellten Mono- und Disazofarbstoffe sollen sehr werthvolle Woll- und Baumwollfarbstoffe sein. Sie sind als m-Diaminderivate sehr farbkräftig, besitzen eine vorzügliche Affinität zur Faser, sind wasch-, licht- und gut säureecht.

Die Kuppelung kann in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung vorgenommen werden. Sämmtliche Baumwollfarbstoffe, welche die 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. enthalten, lassen sich auf der Faser diazotiren und mit geeigneten Componenten zu braunen bis schwarzen Färbungen zusammenlegen.

Die nach diesem Patent dargestellten, primären (?) Monoazofarbstoffe färben Wolle orange bis roth, die ungemischten (b) und (aa) Disazofarbstoffe corinth bis blauviolett, und die gemischten (aa) Disazofarbstoffe von gelbroth bis violettblau.

Ferner sind zu nennen die Combinationen der versagten Patentanmeldung C. 4045, (C.): 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxyphenyltolyl wird combinirt mit 1 Mol. Nitro . 2 . naphtylamin . 6 . slfs. und 1 Mol. 2 . 6 oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs. —

V. Art: n . NH_2 (aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 96).

Pat. 43 169, (By.). Man lässt Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidophenoläther auf 1 Mol. einer methylirten oder äthylirten 2 . Naphtylaminslfs. einwirken und combinirt dann das Zwischenproduct mit einem geeigneten Componenten (S. 534). — 58 352, (C.): Tetrazobenzidin, -tolidin, -diphenoläther plus 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure B und 1 Mol. 1 . 4 oder 2 . 6 . Naphtylaminslfs. Man kann auch in umgekehrter Reihenfolge zusammenlegen. — 65 262, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser mittelst n . NH_2 . db. (aa) n . NH_2 . OH . db. . Fbst. (S. 555). — 67 261, (By.): desgleichen. — 68 462, (C.): n . 1 . 4 oder 2 . 6 . Naphtylaminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin, Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 dislfs. . NH_2 . OH . db. — 69 155, (By.): 1 Mol. Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. 1 . Amido . 2 . n'ol . 6 . slfs. plus 1 . Naphtylamin, 1 . 2, 1 . 3, 1 . 6, 1 . 7 . Naphtylaminslfs., Aethyl . 2 . naphtylamin . 7 . monoslfs., Phenyl- oder Tolyl . 2 . naphtylamin . 6 . monoslfs.

Pat. 70 201, (O): V. z. D. von blauschwarzen Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. Vom 7. Dec. 1890 ab; ausgelegt 4. Aug. 1892; ertheilt 21. Juni 1893.

Patentanspruch: V. z. D. von blauschwarzen Disazofarbstoffen: a) durch Combination von Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Amidooxy-α-naphtalindislfs., welche durch Erhitzen der $\alpha_1\,\alpha_4$-Diamido-naphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. mit conc.

Salz- oder Schwefelsäure auf 150—170° dargestellt werden kann, und 1 Mol. α- oder β-Naphtylamin,

b) durch Combination des nach dem Pat. 39 096 (S. 514) aus Tetrazoditolyl und α- oder β-Naphtylamin dargestellten Zwischenproductes mit 1 Mol. Amidooxy-α-naphtalindislfs.

Azomauve B: (O.) ist das Natriumsalz der 1890 von Rudolph erfundenen Verbindung:

n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db. [azo-Tolidin-azo] n. 1. N'amin. NH_2. db. Die im Patent angegebene erste Darstellungsmethode ist unzweckmässig. Danach wird das „Zwischenproduct" n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db. [azo-Tolidin-n = n] gewonnen, wenn man 11 kg Tolidin in 500 l Wasser unter Zusatz von 75 l Salzsäure 12,5 % löst, die auf 0° abgekühlte Lösung mit 7 kg Natriumnitrit versetzt und die Tetrazolösung einfliessen lässt in eine mit 9 kg Acetat versetzte Auflösung von 18 Theilen H-Säure. Zur Bildung des Zwischenproductes soll man diese Mischung eintragen in 700 l einer $1^1/_2$ %igen Natronlauge. Dazu ist zu bemerken, dass der Acetatzusatz vollkommen zwecklos ist, und dass man am besten nicht in Aetzlauge, sondern in der entsprechenden Menge Sodalösung zusammenlegt. Die weitere Kuppelung mit dem 1. N'amin wird in salzsaurer Lösung vorgenommen. Noch vortheilhafter verfährt man indessen umgekehrt, d. h. indem man zunächst in salzsaurer Lösung den Zwischenkörper: n. 1. N'amin. NH_2. db. [azo-Tolidin. n = n] gewinnt und ihn dann in zweiter Linie in sodaalkalischer Lösung mit der H-Säure vereinigt. — A. ist ein dunkles, schwach bronceglänzendes Pulver, in Wasser mit rothvioletter Farbe löslich. Salzsäurezusatz erzeugt einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine dunkelviolette Lösung. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine blauviolette Fällung. Es färbt Baumwolle dunkelblauviolett. — Sch.-Jul. III. 212; Färberzeitung 1890/91, 420; 1891/92, 8; Handb. 626; Lefèvre 341; Friedl. III. 692; Amer. Pat. 462 415; Engl. Pat. 10 861/1891.

Azomauve R: (O.) ist das Natronsalz der Combination:

n. 1. N'amin. NH_2. db. [azo-Benzidin-azo] n. pr. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. OH. NH_2. db. In seinen allgemeinen Eigenschaften schliesst es sich eng an die B-Marke an. Es färbt ungebeizte Baumwolle blauviolett, lässt sich aber auf der Faser diazotiren und giebt dann mit m-Phenylendiamin combinirt ein ganz gutes Schwarz. — Lefèvre 281.

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser mit Hülfe von diazotirbaren Combinationen dieser Art. — 74 593, (C.). Man combinirt 1 Aequivalent der Tetrazoverbindung von

Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit 1 Aequivalent 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. und 1 Aequivalent 1.4 oder 2.6 oder 2.7. Naphtylaminslfs. — 74 726, (By.): vergl. 71 015. — 75 411, (By.): Siebenter Zus. z. Pat. 38 802, S. 421. Tetrazodiphenoläther plus 1 Mol. 1.6. Naphtylaminslfs. plus 1 Mol. 1.6 oder 1.7. Amidonaphtol, Amidonaphtolmonoslfs. R oder G. — 75 762, (C.): Aus den Combinationen n.pr. 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs..NH_2. OH. db. [azo-Benzidin, Tolidin-azo] n. 1. Naphtylamin. NH_2. db. lassen sich Diazo- und Tetrazoverbindungen herstellen, aus denen man dann weiter (aa) Disazofarbstoffe II. und III. Ordnung gewinnen kann. S. 559. — 82 074, (By.): vergl. III. Art, Tabelle derjenigen (aa) Disazofarbst., welche mit Hülfe von 2.8. Amidonaphtol. 6. slfs. herzustellen sind (S. 521).

Pat. 82 724, (A.): V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe mittelst $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindislfs. Zweiter Zus. z. Pat. 79 780 vom 11. Febr. 1894. 7. Nov. 1894; 28. Aug. 1895.

Patentanspruch: Als weitere Ausführungsform des im Anspruch 1 des Pat. 80 070 (S. 537) geschützten Verf. die Herstellung eines gemischten Tetrazofarbstoffes, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindislfs. entstehende Zwischenproduct mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monoslfs. combinirt.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett. Wird die gefärbte Waare in schwach saurem Bade mit Nitrit behandelt und dann in einer Lösung von m-Toluylendiamin entwickelt, so entsteht ein schönes, volles und sehr echtes Braun. Bei kürzerer Einwirkungsdauer von Nitrit wird ohne Zweifel nur die Amidogruppe der 1.8. Amidonaphtol. 4. slfs. angegriffen, so dass durch Kuppelung ein (aa) Disazofarbstoff II. Ordnung entsteht; höchst wahrscheinlich würde man aber zu einer Tetrazoverbindung durch längeres Behandeln mit Nitrit kommen können, die dann einen auf der Faser erzeugten sym. (aa) Disazofarbstoff III. Ord. darstellt.

Pat. 83 011, (C.): vergl. III. Art, S. 526 Tabelle, betreffend Eigenschaften der Farbstoffe. — 84 859, (C.): vergl. ebenfalls III. Art, S. 527, Tabelle der aus 2. Phenylamido. 8. naphtol. 6. slfs. hergestellten (aa) Disazofarbstoffe. — 86 200, (A.): vergl. VI. Art; n. 2.3. Diamidonaphtalin. 8. oxy. 6. slfs.. $(NH_2)_2$. OH [azo-Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] n. 1.4. N'aminslfs.. NH_2. ind. —

Pat. 88 596, (B.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation. Dritter Zus. z. Pat. 84 893 vom 27. März 1895; 23. Juni 1895; 23. Sept. 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. unsymmetrischer Dis- und Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes und der seitherigen Zusätze an Stelle je zweier Molecüle des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedenen Azoverbindungen der Anilinreihe (mit freier Parastellung) verwendet.

2. In dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren die Verwendung von gleichen Molecülen [b. Anilin-azo] n. β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-slfs.. NH_2. OH. db. und [b. o-Tolidin-azo] n. α_1-Naphtylamin-α_2-slfs.. NH_2. ind. zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffs, sowie die Verwendung von {[b. o-Toluidin-azo] b. o-Toluidin-azo} n. β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-dislfs.. NH_2. OH. db. und [b. o-Toluidin-azo] n. Naphthionsäure. NH_2. ind. zur Darstellung eines gemischten Trisazofarbstoffes.

Während bisher durch Oxydationswirkung nur je zwei gleiche Molecüle gewisser Azofarbstoffe zu Benzidinabkömmlingen oxydirt wurden, ist es nach den Angaben des Patentes der Bad. Anilin- und Sodafabrik auch möglich ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedenen Azokörper der Anilinreihe (mit freier Parastellung!) so zu verketten, dass gemischte bez. unsymmetrische (aa) Disazofarbstoffe entstehen. Es bilden sich bei Anwendung zweier Monoazofarbstoffe gemischte (aa) Disazofarbstoffe, aus einem Gemisch eines Mono- und eines sec. Disazofarbstoffes (aa) Disazofarbstoffe II. Ordnung u. s. f. gemäss der folgenden Gleichungen:

$[X.n=n]y + [X_1.n=n]y_1 + O = H_2O + y[azo\text{-}X.X_1\text{-}azo]y'$

$[X.n=n]y + \{[X_1.n=n]z.n=n\}y_1 + O = H_2O + y[azo\text{-}X.X_1\text{-}azo]z\text{-}azo\}.y'$. u. s. f.

Das technische Verfahren ist dasselbe, wie es im Hauptpatent und in den seitherigen Zusatzpatenten beschrieben worden ist.

Zum Nachweis, dass die dargestellten Producte thatsächlich durch „oxydative Vereinigung“ ungleicher Ausgangsmaterialien entstanden sind und nicht nur aus einem Gemisch der Oxydationsfarbstoffe der einzelnen Componenten bestehen, kann entweder successives Ausfärben aus der gleichen Flotte, welche event. geeignete Zusätze erhält, oder fractionirte Fällung des „Bruttofarbstoffes“ und Prüfung der einzelnen Fractionen dienen. So wird z. B. der aus 9 Theilen [b. Anilin-azo] n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. und 9 Theilen [b. o-Tolidin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. dargestellte (aa) Disazofarbstoff, wenn er nur ein Gemisch von Diaminschwarz R O: n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. [azo-Benzidin-azo] n. 2. 8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. und Benzopurpurin 4 B: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-o-Tolidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind.

wäre, beim Ausfärben aus stark seifehaltiger, und mit etwas verdünnter Natronlauge versetzter Flotte zuerst ganz rothe, späterhin schwärzere Färbungen liefern, wie der directe Vergleich mit einer Mischung jener Farbstoffe zeigt.

In Wirklichkeit sind indessen die successiven Ausfärbungen im Wesentlichen gleichartig, so dass das Product nur im untergeordneten Masse die genannten symmetrischen Farbstoffe enthalten kann.

Es sind so durch Oxydation gewonnen die Combinationen:

n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Monomethylbenzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. und

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. {[azo-o-Tolidin-azo] b . o-Toluidin-azo} n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. II. Ordnung.

Pat. 93 276, (B.): vergl. III. Art: S. 530. n . 1 . 5 . Amidon'ol . 7 . sulfosäure M . NH_2 . OH . db. [azo - Benzidin, Tolidin - azo] n . 1 . Naphtylamin-NH_2 . db. — 93 595, (K.); vergl. IV. Art, S. 537. n . 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. . $(NH_2)_2$. ind. (?) [azo-Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. G . NH_2 . OH . db. bez. n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 bez. 4 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db.

Ferner gehören zu dieser Art einige Combinationen, die genannt worden sind in den beiden „versagten“ Patentanmeldungen: C. 4045, (C.): inact. n . Nitro . 2 . 6 . naphtylaminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. bez. n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db.; — und C. 4449, (C.): n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 5 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl oder Dianisidin-azo] n . 1 . 4 bez. 2 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

VI. Art: n . NH_2 . OH (aa) n' . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 96).

Pat. 58 352, (C.): Zweiter Zus. z. Pat. 55 648; n . Amidon'olslfs. B NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther-azo] n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. — 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung schwarzer Disazofarbstoffe höherer Ordnung auf der Faser mit Hülfe di- und tetrazotirbarer Combinationen der VI. Art. — 68 462, (C.): n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin oder Tolidin-azo] n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. — 69 155, (By.): vergl. Pat. 67 261. — 74 593, (C.): 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther wird zuerst gekuppelt in alkalischer Lösung mit 1 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. und dann sauer oder alkalisch mit 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. — 75 762, (C.): Da die Combination: n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 .

dislfs. . NH$_2$. OH . db. [azo-Benzidin oder Tolidin-azo] n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH$_2$. OH . db. in eine Di- oder Tetrazoverbindung überzuführen ist, so gelangt man mit ihrer Hülfe zu Disazofarbstoffen II. u. III. Ord., s. S. 559. — 79 563, (By.): Die Verbindung n . 1 . 2 . Amidon'oläther . 6 . slfs. . NH$_2$. o . R . db. [azo - Benzidin, Tolidin oder Dianisidin - azo] n . 1 . 2 . Amidon'oläther . 7 . slfs. . NH$_2$. o . R . db. kann benutzt werden zur Darstellung complicirterer Azofarbstoffe. — 80 003, (C.): V. z. D. von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -ditolyl in alkalischer Lösung zunächst mit einem Mol. der 2 . Amidon'ol des Pat. 53 023 und dann mit 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. kuppelt. — 82 074, (By.): vergl. III. Art S. 521. Farbst. aus 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. — 83 011, (C.): vergl. III. Art, Tabelle S. 526.

Pat. 84 610, (C.): V. z. D. von gemischten Disazofarbstoffen aus δ-Amidonaphtol. 13. Nov. 1894; 13. Dec. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus δ-Amidonaphtol des Pat. 69 458, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate der Paradiamine mit 1 Mol. einer Disulfosäure der Amidonaphtole oder Dioxynaphtaline und 1 Mol. δ-Amidonaphtol in alkalischer Lösung combinirt wird.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bestehend in der Verwendung von Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenyläther und $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$- bez. $\beta_1\,\alpha_3$-disulfosäure oder $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$- bez. -$\beta_1\,\alpha_2$-disulfosäure.

p-Diamine in Combination mit 2 Mol. δ-Amidonaphtol (= 1 . 7 .) sind in Wasser unlösliche Körper, man erhält aber technisch verwerthbare Substanzen, wenn man zunächst mit Disulfosäuren von Amidooxy- oder Dioxynaphtalinen zu „Zwischenkörpern" vereinigt und diese dann auf das δ-Amidonaphtol einwirken lässt.

Der gemischte (aa) Disazofarbstoff aus 1 Mol			
Diamidobase	+ 1 Mol.	und 1 Mol.	färbt Baumwolle
Dianisidin	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	1 . 7 . Amidon'ol	dunkelblau
desgl.	1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . dislfs.	desgl.	reinblau
desgl.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 2 . 4 . dislfs.	desgl.	blau
Tolidin	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	desgl.	schwarzblau
desgl.	1 . 8 . Amidon'ol . 2 . 4 . dislfs.	desgl.	desgl.
desgl.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs.	desgl.	röthl. blauschwarz
desgl.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 2 . 4 . dislfs.	desgl.	desgl.

Pat. 84859, (C.): vergl. III. Art, n.OH (aa) n.NH$_2$.OH.Fbst. S. 527. In der Tabelle finden sich die Angaben über die hierher gehörenden Combinationen, hergestellt mit Hülfe der 2. Phenylamido. 8. naphtol. 6. sulfosäure.

Pat. 86200, (A.): s. III. und V. Art. S. 528 und 541. V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure. — 14. April 1895; 23. März 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. dieser Säure verbindet.

2. V. z. D. gemischter, substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$-Diamido-α_4-naphtol-β_3-monosulfosäure, darin bestehend, dass man die eine Diazogruppe der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. dieser Säure, die andere Diazogruppe mit 1 Mol. einer Sulfosäure eines Amins, Phenols und Amidophenols bez. einer Phenolcarbonsäure verbindet.

Diamidonaphtolsulfosäuren waren bisher noch nicht zur Darstellung von (aa) Disazofarbstoffen angewandt worden. Die (A.) hat die 2.3. Diamido. 8. naphtol. 6. slfs. hergestellt aus der 2.3. Amidonaphtol. 6.8. dislfs., welche aus der 2.3. Amidon'ol. 6. monosulfosäure R durch Sulfuriren nach Pat. 53076 entsteht. Erhitzt man sie mit Ammoniak unter Druck, so bildet sich die 2.3. Diamido. 6.8. dislfs., und aus ihr entsteht durch Verschmelzen mit Aetznatron jene 2.3. Diamido. 8. n'ol. 6. monosulfosäure. Sie vereinigt sich mit Tetrazoverbindungen glatt zu (aa) Disazofarbstoffen zwei verschiedener Reihen, je nachdem man in alkalischer oder saurer Lösung combinirt. In ihrem allgemeinen Charakter stehen die Farbstoffe trotz der zwei Amidogruppen den Amidonaphtolfarbstoffen näher als denjenigen der Naphtylendiaminsulfosäuren. — Einfache und gemischte Farbstoffe gewinnt man nach bekannten Methoden. Es sind dargestellt worden die Combinationen: (Tabelle S. 546.)

Pat. 86716, (C.): vergl. diese Ordnung III. Art, S. 529. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus monoalkylirter $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. — 22. Febr. 1893; 24 April 1896.

1. V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, welche Baumwolle direct färben, darin bestehend, dass Tetrazokörper entweder mit 2 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung zu symmetrischen Farbstoffen verbunden werden, oder dass durch Vereinigung der Tetrazokörper mit 1 Mol. jener Säure in alkalischer Lösung ein Zwischenkörper gebildet, und letzterer mit Aminen oder Phenolen combinirt wird.

mit 1 Mol. 2 . 3 . Diamidonaphtalin . 8 . oxy . 6 . slfs. und	aus der Tetrazoverbindung von		
	Benzidin	Tolidin	Dianisidin
	die gewonnenen Comb. färben Baumwolle		
1 Mol. 2 . 3 . Diamidon'alin . 8 . oxy . 6 . slfs. ganz alkalisch combinirt	violett	violettblau	blau
1 Mol. 2 . 3 . Diamidon'alin . 8 . oxy . 6 . slfs. ganz essigsauer combinirt	rothstichig violett	violett	blauviolett
1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs.	kirschroth	—	—
1 Mol. 1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs.	—	blau	—
1 Mol. Salicylsäure	marronfarben	—	—
1 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs.	—	—	reinblau

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass in alkalischer Lösung die Tetrazoderivate von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl (gemäss Pat. 46 134), Diamidodiphenoläther

a) mit 2 Mol. α_1-Alkylamido-α_4-naphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, oder

b) mit 1 Molecül dieser Säure und 1 Molecül γ-Amidonaphtolsulfosäure gemäss Pat. 57857, Amidonaphtoldisulfosäure H ($\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$), α_1 α_2-Naphtolsulfosäure, oder α_1 α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure verbunden werden.

Die in der Amidogruppe monoalkylirte 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. H liefert mit den Tetrazoverbindungen der para-Diamine in alkalischer Lösung verbunden, ausserordentlich grünstichig blaue, substantive Farbstoffe. Sie sind wesentlich verschieden von jenen isomeren Combinationen, welche entstehen, wenn man Tetrazoverbindungen mit H-säure in saurer Lösung kuppelt und dann mit Alkylhalogenen und Alkali behandelt. Diese in dem Franz. Pat. 210 033 erwähnten Producte enthalten die Alkylgruppe am Sauerstoff des Hydroxyls.

Die Natur der Alkylgruppe ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Nüance der Combinationen, so dass man also anstatt der Aethylverbindung ebensogut die Methyl- oder Benzylverbindung anwenden kann.

Die Färbeeigenschaften der wichtigsten Componenten ergeben sich aus folgender Tabelle: (Tabelle S. 547.)

Pat. 89 910, (By.): s. die S. 529 bei den b . OH (aa) n . NH_2 . OH . Fbst. aufgestellte Tabelle.

Combination von 1 Mol. 1 . Alkylamido . 8 . n'ol . 3 . 6.dislfs. mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung von	und 1 Mol.				
	1 . Alkylamido . 8 . n'ol . 3 . 6 . dislfs.	2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs.	1 . 8 . Amido-n'ol . 3 . 6 . dislfs.	1.4.Naphtolslfs.	1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs.
Benzidin	blau	schwarzblau	blau	rothblau	blau
Tolidin	grünblau	desgl.	grünblau	tiefblau	desgl.
Diamidoäthoxydiphenyl	desgl.	dunkelblau	desgl.	blau	grünblau
Diamidodiphenoläther	sehr grünlich blau	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.

IV. Klasse: Gewöhnliche Disazofarbstoffe. (I. 78, 79.)

II. Unterklasse: Mehrkernige Disazofarbstoffe. (I. 79, 87, 88.)

I. Hauptordnung: (aa) Disazofarbstoffe der Diphenylreihe. (I. 88, 89.)

II. Ordnung: (aa) Disazofarbstoffe II. Ord. der Diphenylreihe. (I. 89, 96.)

Während bei der Abfassung der „Systematik“ gesagt werden musste, dass diejenigen Combinationen der (aa) Disazofarbstoffe I. Ordnung, welche einen diazotirbaren, der Benzolreihe angehörenden Componenten enthalten, eine völlig untergeordnete oder gar zweifelhafte Rolle spielen, sind inzwischen einige Patente bekannt geworden, welche nach exacten Methoden zu den genannten Körpern führen. Die geringe Anzahl der neuen Farbstoffindividuen lässt indessen auch heute noch nicht eine weitere Eintheilung gerechtfertigt erscheinen, so dass die betreffenden Patentschriften an dieser Stelle einfach der zeitlichen Reihenfolge nach aufgeführt werden sollen. —

Pat. 86 791, Farbwerke Friedrichsfeld, Dr. Remy, Mannheim. — V. z. D. v. Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure. — 1. Sept. 1894; 8. Mai 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Polyazofarbstoffen mittelst der m-Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. eines Diamins (Benzidin, Tolidin, Dianisidin) 1 Mol. einer Sulfosäure eines Amins oder Phenols und 1 Mol. der m-Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure darstellbaren, gemischten Disazofarbstoffe weiter diazotirt und

mit 1 Mol. eines Amins oder Phenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt.

2. Die specielle Ausführungsform der nach Anspruch 1 entstehenden Farbstoffe unter Verwendung nachstehender Amine, Phenole, Amido- und Phenolsulfo- oder Carbonsäuren als Componenten:

Phenol,	Salicylsäure,
Resorcin,	o-Kresotinsäure,
α-Naphtol,	Anilin } und deren Sulfosäuren,
β-Naphtol,	Toluidin } und deren Sulfosäuren,
α_1 α_2-Naphtolsulfosäure	Xylidin } und deren Sulfosäuren,
β-Naphtoldisulfosäure R,	m-Phenylendiamin } und deren Sulfosäuren.
α-Oxynaphtoësäure,	m-Toluylendiamin } und deren Sulfosäuren.
β-Oxynaphtoësäure,	Naphthionsäure } und deren Sulfosäuren.

m-Phenylen- bez. m-Toluylenoxaminsäure entsteht nach Klusemann (Ber. 7, 1263) beim Eintragen von m-Phenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung: $NH_2 . C_6H_4 . NH . CO . COOH$. Man kann sie benutzen zur Darstellung von Disazofarbstoffen. Diejenigen Combinationen, welche 1 Mol. Amido- oder Phenolsulfosäure enthalten, können durch Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung in die folgende Diazoverbindung übergeführt werden:

{Amin oder Phenol [azo-p-Diamin-azo] inact. b. m-Phenylenoxaminsäure (NH . CO . COOH) . n=n}

aus der durch Kuppelung neue werthvolle Farbstoffe entstehen.

Beispiel: Darstellung des Farbstoffes

{n. 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH [azo-Dianisidin-azo] inact. b. m-Toluylenoxaminsr. (NH . CO . COOH) . azo} b. pr. m-Toluylendiamin . $(NH_2)_2$:

72,8 kg des Farbstoffes, welcher aus 1 Mol. Dianisidin, 1 Mol. Toluylenoxaminsäure und 1 Mol. 1 . 4 . Naphtolslfs. entsteht, wird in 200 l Wasser gelöst mit 30 kg Salzsäure versetzt und durch circa 7 kg Nitrit diazotirt. Die nach einstündigem Rühren fertig gebildete Diazoverbindung fügt man in der Kälte zu einer Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin und 30 kg Soda in 250 l Wasser. Man rührt 12 Stunden lang, erwärmt dann auf 40 bis 50° C. und fällt nach einiger Zeit den Farbstoff mit Kochsalz aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

In Substanz dargestellt worden sind nach analogem Verfahren die nachstehend genannten Combinationen:

{n. 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] inact. b. m-T'enoxaminsr. NH . CO . COOH . n=n}

gekuppelt mit	färbt	gekuppelt mit	färbt
1. Phenol	blauroth	9. 1. Naphtol	blauroth
2. Resorcin	roth	10. 2. Naphtol	desgl.
3. Salicylsäure	braunroth	11. 1. Oxynaphtoësäure	braunroth
4. Kresotinsäure	desgl.	12. 2. Oxynaphtoësäure	roth
5. Sulfanilsäure	braun	13. 1.4. N'olslfs.	blauroth
6. Metanilsäure	braunroth	14. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.	roth
7. m-Phenylendiamin	roth	15. 1.4. N'aminslfs.	desgl.
8. m-Toluylendiamin	desgl.		

16. {n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Benzidin-azo] inact. b. m-T'enoxaminsäure. NH. CO. COOH. azo} n. 1. 4. N'olslfs.. OH färbt violett.

17. {n. 2. N'ol. 3. 6 dislfs.. OH [azo-Benzidin-azo] inact. b. m-T'enoxaminsr.. NH. CO. COOH. azo} n. 2. Naphtol. OH: färbt violett.

18. {n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH [azo-Tolidin-azo] inact. b. m-T'enoxaminsr.. NH. CO. COOH. azo} n. 2. Naphtol. OH: färbt violett.

19. {n. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH [azo-Dianisidin-azo] inact. b. T'enoxaminsr.. NH. CO. COOH. azo} n. 2. Naphtol. OH: färbt blau.

20. {n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Tolidin-azo] inact. b. T'enoxaminsr.. NH. CO. COOH. azo} n. 1. 4. N'olslfs.. OH: färbt rothbraun.

{n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Dianisidin-azo] inact. b. Toluylenoxaminsäure. NH. CO. COOH. n=n}

gekuppelt mit	färbt	gekuppelt mit	färbt
21. m-Toluylendiamin	blauschwarz	22. 1. Naphtol	blau
—	—	23. 2. Naphtol	desgl.
—	—	24. 1. 4. N'olslfs.	desgl.
—	—	25. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.	desgl.

{n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Tolidin-azo] inact. b. Toluylenoxaminsäure. NH. CO. COOH. n=n}

gekuppelt mit	färbt	gekuppelt mit	färbt
26. m-Toluylendiamin	violett	27. 1. Naphtol	violett
—	—	28. 2. Naphtol	desgl.
—	—	29. 1. 4. N'olslfs.	desgl.
—	—	30. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.	desgl.

Pat. 86 792, Farbwerke Friedrichsfeld Dr. Paul Remy in Mannheim. — V. z. D. v. Polyazofarbstoffen mittelst m-Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure. 1. Sept. 1894; 8. Mai 1896.

Patentanspruch: V. z. D. v. Polyazofarbstoffen mittelst Phenylen- bez. Toluylenoxaminsäure, darin bestehend, dass man die nach d. V. des Pat. 86 791 entstehenden Farbstoffe der Behandlung mit verdünnter Säure am Rückflusskühler unterwirft, zwecks Abspaltung des Oxalsäurerestes.

Wenn man die Farbstoffe des vorhergehenden Pat. 86 791, welche sämmtlich in einem der Componenten die Oxaminsäuregruppe enthalten, einige Stunden am Rückflusskühler mit verdünnter Säure kocht, so wird der Oxalsäurerest abgespalten, und es entstehen Farbstoffe mit einer freien, activen Amidogruppe, welche sich gut auf ungebeizter Baumwolle fixiren lassen. Alle diese Farbstoffe lassen sich auf der Faser weiter diazotiren und kuppeln, wodurch dann die Wasch- und Lichtechtheit noch bedeutend vermehrt wird. Sie entsprechen alle der allgemeinen Formel:

{R [azo-p-Diamin-azo] C_6H_3 . azo} R_1,
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad$ \\ NH_2

in welcher R eine Amido- oder Phenolsulfosäure, R_1 ein Amin und Phenol, oder deren Sulfo- und Carbonsäuren bezeichnet.

Beispiel: Der Farbstoff:

{n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] inact. b . Toluylenoxaminsäure NH . CO . COOH . azo} n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

wird mit verdünnter Salzsäure (6° B.) drei Stunden oder länger am Rückflusskühler gekocht. Unter Abspaltung von Oxalsäure entsteht als sich gut absetzendes, freies, schweres Pulver der Körper:

{n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] act. b . Toluylendiamin . NH_2 . azo} n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

Man bringt ihn unter Sodazusatz in Lösung und kann nun das leicht lösliche Farbsalz durch Kochsalz ausfällen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blauroth. Diazotirt man auf der Faser und combinirt mit β-Naphtol, so erhält man Tiefbraun.

Um Wiederholungen zu vermeiden, verweise ich auf die in Patent 86 791 genannten numerirten Farbstoffcombinationen. Die nachstehenden Zahlen deuten auf die gleichnummerige Combination jenes Patentes, aus der indessen durch Verseifen der Oxalsäurerest entfernt worden ist.

Combinationen des Pat. 86 791		Das Verseifungsproduct färbt		Combinationen des Pat. 86 791		Das Verseifungsproduct färbt	
Nr.	Färbung	für sich	nach dem Diazotiren und Kuppeln mit 2 . N'ol	Nr.	Färbung	für sich	nach dem Diazotiren und Kuppeln mit 2 . N'ol
1	blauroth	braunroth	braun	9	blauroth	blauroth	tief braunroth
2	roth	rothbraun	tiefrothbraun	10	desgl.	desgl.	rothbraun
3	braunroth	desgl.	braunroth	11	rothbraun	rothbraun	rothbraun-bläulich
4	desgl.	roth	desgl.	12	roth	blauroth	rothbraun
5	braun	desgl.	desgl.	13	blauroth	desgl.	dunkel rothbraun
6	braunroth	rothbraun	tiefrothbraun	14	roth	desgl.	dunkel-rothviolett
7	roth	blauroth	rothbraun	15	desgl.	desgl.	tiefbraun
8	desgl.	desgl.	desgl.				

u. s. w.

Pat. 88 596, (B.): Darstellung von Benzidinfarbstoffen nach der Oxydationsmethode. Vergl. I. Ord. V. Art. S. 541.

I. Unterordnung: (aa) n . *Disazofarbstoffe II. Ord.* (I. 96, 97.)

I. Familie: {b (aa) n} **Disazofarbstoffe II. Ord.** (I. 97.)

Nur eine geringe Anzahl von Individuen dieser Familie sind in Substanz gewonnen worden, eine technische Bedeutung hat keine erlangt, dagegen werden sie hin und wieder auf der Faser dargestellt, indem man mit b (aa) n . db. . Fbst. vorfärbt, diazotirt und combinirt.

I. Gattung: {b (aa) n} b . Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 97.)

I. Art: {b (aa) n} b . OH . Fbst. II. Ord. (I. 97.)

Pat. 61 950, (By.): Zusatz zu Pat. 57 331 (S. 553). Das V. z. D. der Farbstoffe dieses Pat. besteht darin, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder -ditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxytoluylsäure und 1 Mol. 1 . Naphtylamin erhaltenen, gemischten (aa) Disazofbst. I. Ord. zunächst durch Sulfuriren in leicht lösliche Körper überführt, diese unter geeigneten Bedingungen diazotirt und die entstandene Diazoverbindung auf Phenol, Resorcin, Salicylsäure, o-Oxy-p-toluylsäure einwirken lässt. — 65 262, (By.):

Man erzeugt leicht Azofarbstoffe dieser Art und Ordnung auf der Faser, wenn man vorfärbt mit den geeigneten Verbindungen erster Ordnung und zwar in diesem Falle mit: b. Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolsulfosäuren, Kresolsulfosäuren, Resorcinsulfosäuren, Salicylsäure, o-, m- oder p-Kresotinsäure oder 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure . (OH) [azo-Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidomonoäthoxydiphenyl oder Dianisidin-azo] n . 1 . Naphtylamin . 6 . oder 7 . slfs. . HN_2 . db., die gefärbten Stoffe mit sauren Lösungen von Natriumnitrit behandelt, auswäscht und dann entwickelt durch alkalische oder essigsaure Lösungen von Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren (S. 555). — Patentanmeldung C. 3949, (C.) wurde versagt. In ihr wurde beansprucht ein V. z. D. v. Disazofarbstoffen II. Ordnung darin bestehend, dass man einige der Combinationen, welche bereits im vorhergehenden Patent genannt worden sind, in Substanz diazotirt und mit Phenol, Resorcin oder Salicylsäure zusammenlegt.

II. Art: {b (aa) n} b . NH_2 . Farbst. II. Ord. (I. 97).

Pat. 61 950, (By.): vergl. oben I. Art. Die diazotirten (aa) Disazofarbstoffe I. Ord. werden mit m-Phenylen, m-Toluylen oder m-Phenylendiaminsulfosäure zusammengelegt. — 65 262, (B.): vergl. I. Art; nur kuppelt man nicht mit Phenolen, sondern hier mit Aminen der Benzolreihe oder deren Sulfosäuren (S. 555). —

Pat. 92 654, (K.): V. z. D. v. secundären Disazofarbstoffen mit $\alpha_1 \beta_2$-Naphtylamin-β_3-slfs. in Mittelstellung. Vom 10. Oct. 1895; 20. Mai 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. secundären Disazofarbstoffen, die eine m-Naphtylendiamin-β_3-slfs. in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den üblichen Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. m-Naphtylendiamin-β_3-slfs. oder nur 1 Mol. dieser Säure und 1 Mol. eines anderen Componenten in saurer Lösung diazotirt und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren combinirt werden.

2. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung der Farbstoffe aus Tetrazodiphenyl, bez. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. m-Naphtylendiamin-β_3-slfs. einerseits, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin andererseits.

Tritt 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. in Combination mit einer Diazoverbindung, so geht die Azogruppe in die 4. Stellung, also nicht nur in ortho-, sondern auch in para-Stellung zu einer Amidogruppe, wodurch dann die Bedingungen zum Weiterdiazotirenkönnen gegeben sind. Bemerkens-

werth ist, dass die genannte Sulfosäure hier zum ersten Male für solche Zwecke verwandt wird.

31,3 kg des gemischten, vorher nicht getrockneten Farbstoffes:

b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 3 . Naphtylendiamin . 6 . slfs..
$(NH_2)_2$. db

werden in 600 l Eiswasser suspendirt, mit 15 kg Salzsäure versetzt und durch vorsichtigen Zusatz von 3,5 kg Nitrit in 25proc. Lösung diazotirt zu:

{ b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 3 N'ylendiamin . 6 . slfs..
NH_2 . n = n }

Die Diazoverbindung ist schwer löslich. Giesst man sie in eine Lösung von 5,5 kg m-Phenylen-, bez. der äquivalenten Menge m-Toluylendiamin, so erhält man einen Baumwolle braun färbenden Körper von folgender Zusammensetzung:

{ b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 3 . N'ylendiamin . 6 . slfs..
NH_2 . azo } b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$.

Patentanmeldung: C. 3949, (C.): s. I. Art. Die Diazoverbindung des Disazofarbstoffes I. Ordnung wird zusammengelegt mit m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin. —

III. Art: { b . (aa) n } b . NH_2 . OH . Farbst. II. Ord. (I. 97).

Pat. 65 262, (By.): s. oben I. und II. Art. Man kuppelt die Diazoverbindung des (aa) Disazofarbstoffes I. Ord. mit Amidophenolen der Benzolreihe, worunter vor Allem verstanden sein werden: m-Oxydiphenylamin und m-Oxydimethylanilin (S. 555). —

II. Gattung: { b (aa) n } n . Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 97).

Während bei der ersten Gattung Resorcin und m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin als Componenten für die auf der Faser diazotirten (aa) Disazofarbstoffe die Hauptrolle spielen, kommt für die zweite Gattung praktisch eigentlich nur das 2 . Naphtol als „Entwickler“ in Betracht, nicht nur seiner Billigkeit wegen, sondern weil die mit seiner Hülfe hergestellten Färbungen meistens besonders licht-, säure- und waschecht sind. Als Selbstfarbstoffe sind zu nennen: Benzograu und Benzoolive.

I. Art: { b (aa) n } n . OH . Farbst. II. Ord. (I. 97).

Pat. 57 331, (By.): V. z. D. gemischter Azofarbstoffe. Vom 13. Juli 1890 ab; ausgelegt 5. Jan. 1891; ertheilt 13. Mai 1891.

Patentanspruch: Neues V. z. D. sogenannter „gemischter Salicylsäure-Farbstoffe“, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von 1 Mol.

Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden, sogenannten „gemischten Farbstoffe" weiter diazotirt und die erhaltenen neuen Diazoverbindungen auf folgende Componenten einwirken lässt:

α-Naphtolmonoslfs. (Névile-Winther),
α-Naphtolmonoslfs. (Clève),
α-Naphtoldislfs. S (Pat. 40 571, S. 142),
α-Naphtol-ε-dislfs. (Pat. 45 776),
Dioxynaphtalinmonoslfs. S. (aus α-Naphtoldislfs. S des Pat. 40 571).

Nach den Angaben des Pat. 57 331 soll der gemischte (aa) Disazofarbstoff: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db leicht in eine Diazoverbindung übergeführt werden können. Diese Erfindung ist insofern bemerkenswerth, als z. B. die ähnliche Combination: n . 1 . 4. N'olslfs. . OH [azo-p-Ph'endiamin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . ind. sich noch nicht hat diazotiren lassen. Da derartige Anomalien bislang keine genügende Erklärung gefunden haben, so liegt hier ein Feld offen, welches der wissenschaftlichen Bearbeitung harrt.

Man verfährt zur Darstellung der Combination:

{b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . N'amin-azo} n . 1 . 4. N'olsfs. . OH,

welche als Benzograu: (By.) im Handel ist, folgendermaassen: 18,2 kg des Farbstoffes: b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db werden mit Wasser angeschlemmt, durch Alkalizusatz gelöst und der Lösung 3 kg Natriumnitrit hinzugefügt. Dann kühlt man gut ab und säuert nun langsam mit genügend Salzsäure an. Der zunächst noch braunschwarze Niederschlag des unveränderten (aa) Disazofarbstoffes nimmt langsam eine hellere Nüance an, bis er nach etwa 12stündigem Rühren, event. unter Zusatz von mehr Nitrit, vollkommen in die braunrothe Diazodisazoverbindung übergeführt ist. Unter allen Umständen muss auch dann noch ein sehr deutlich nachweisbarer Ueberschuss von Nitrit erkennbar sein. Man filtrirt, schlemmt den Pressrückstand mit Wasser an und lässt die Flüssigkeit einlaufen in eine sodaalkalisch gehaltene Lösung von 10 kg 1 . 4. N'olslfs. Durch Erwärmen auf 80° C. scheidet sich der Farbstoff ab.

Benzograu ist ein grauschwarzes, in Wasser rothbraun lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung einen schwarzen Niederschlag. Natronlauge verändert sie nicht. Es löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe, beim Verdünnen scheidet es sich wieder schwarz aus. Es dient namentlich zum Färben von Baumwolle und Leinen und im Zeug-

druck als helle Pflatschfarbe, ist ziemlich gut lichtbeständig, aber empfindlich gegen Chlorkalk. — Sch.-Jul. III. 261; Lehne Nr. 187; Handb. 634; Engl. Pat. 13 235/1890; Franz. Pat. 187 365; Lefèvre 389, 416, 486, 487.

Pat. 61 949, (By.): V. z. D. v. Trisazofarbstoffen. Zusatz zu Pat. 57 331 (S. 553). Vom 1. Jan. 1891 ab; ausgelegt 28. Sept. 1891; ertheilt 2. März 1892.

Patentanspruch: Neuerung in dem V. z. D. v. Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent verwandten Farbstoffe aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin hier die entsprechenden o-Oxy-p-toluylsäurefarbstoffe aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl oder Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin weiter diazotirt und die erhaltenen neuen Diazoverbindungen auf folgende Farbstoffcomponenten einwirken lässt: α-Naphtolmonoslfs. (Névile-Winther), α-Naphtolmonoslfs. (Clève), α-Naphtoldislfs. S (Pat. 40 571, S. 142), α-Naphtoldislfs. (Pat. 45 776), Dioxynaphtalinmonoslfs. S.

Das Verfahren schliesst sich eng an dasjenige des Hauptpatentes an. Durch die hier angewandte o-Oxy-p-toluylsäure werden die Nüancen nur wenig verändert, die Färbeeigenschaften gar nicht.

Pat. 61 950, (By.): Zweiter Zusatz zu Pat. 57 331. Disazofarbstoffe II. Ord. stellt man dar, wenn man die Combination: b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-Tolidin-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . (4) mit 4 Theilen rauchender Schwefelsäure 20 % Anhydrid unter Kühlung sulfurirt, die sulfurirten Producte in Wasser löst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Nitrit versetzt, abkühlt und durch langsames Ansäuern mit Salzsäure diazotirt. Nach 12stündigem Rühren in der Kälte ist die Diazotirung vollendet. Man filtrirt den Diazodisazokörper ab, schlämmt ihn mit Wasser an und trägt ihn ein in die alkalische Lösung von 1. oder 2. Naphtol, 1.4., 1.5., 2.6. oder 2.7. Naphtolsulfosäure, 1. Naphtol. 4.8. oder 3.8. dislfs., 1.8. Dioxynaphtalin, 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs., 1. Naphtolcarbonsäure, 2. Naphtolcarbonsäure Sp. 216° oder 1.8. Dioxynaphtalinmonocarbonsäure. — Engl. Pat. 3439/1891; Franz. Pat., Zusatz zu 187 365; Friedl. III. 656.

Pat. 65 262, (By.): V. z. Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Vom 15. Sept. 1891 ab; ausgelegt 27. Juni 1892; ertheilt 5. Oct. 1892.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf der Faser durch auf einander folgende Behandlung von

Baumwolle, welche mit Disazofarbstoffen der Congogruppe, die als Componente Clève'sche α-Naphtylamin-β-monoslfs. enthalten, nämlich den Farbstoffen aus:

a) 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der Clève'schen α-Naphtylamin-β-monoslfs. (β, γ und δ), bez. einem Gemisch dieser Säuren,

b) 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbindungen, 1 Mol. der unter a) erwähnten Säuren und 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols, bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren vorgefärbt ist, mit sauren Lösungen von Nitriten und alkalischen, bez. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Bekannt ist, dass die ungemischten und gemischten, substantiven Disazofarbstoffe, welche die 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 ., die 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . oder die 1 . 5 . Naphtylendiamin . 3 . 7 . dislfs. als Componenten enthalten, sich auf der Faser di- oder tetrazotiren und mit geeigneten Körpern weiter zusammenlegen lassen. Durch das Bayer'sche Pat. 65 262 ist nun gezeigt worden, dass auch diejenigen Combinationen, in denen die 1 . 2 ., 1 . 3 ., 1 . 6 . und 1 . 7 . Naphtylaminslfs. vorhanden ist, sich ganz ebenso verhalten. Es kommen also in Betracht Farbstoffe der Pat. 28 753, 38 735, 38 802 (S. 421), 39 756, 40 954 (S. 503), 46 134 (S. 426) und 53 986 (S. 535), deren braun oder roth bis violett färbende Combinationen nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und der Combination mit geeigneten, kuppelungsfähigen Körpern zu klaren, braunen, violetten, blauen bis schwarzen, walkechten Nüancen führen.

Farbstoff aus		färbt ungebeizte Baumwolle	Färbung des Gewebes nach dem Diazotiren und Combiniren mit 2 . N'ol
1 Mol. Tetrazodiphenoläther, 1 Mol. 1 . 3 ., 1 . 6 . oder 1 . 7 . Naphtylaminslfs. und 1 Mol.	1 . und 2 . Naphtol, 1 . 4 ., 1 . 5 . oder 1 . 8 . Naphtolslfs., 2 . 6 ., 2 . 7 . oder 2 . 8 . Naphtolslfs., 1 . Naphtol . 3 . 8 . dislfs., 1 . N'oldislfs. des Patentes 38 281, 2 . N'oldislfs. F, G und R, 1 . oder 2 . Oxynaphtoësäure, 1 . 2 ., 1 . 5 ., 1 . 8 . 2 . 6 ., 2 . 7 ., 1 . 6 ., 2 . 8 . Dioxynaphtalin, 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . sulfosr., 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs., Dioxyn'alinslfs. F, G und R.	violett bis blau	blau bis grünblau

II. Art: {b (aa) n} n . NH_2 . Farbst. II. Ord. (I. 97).

Pat. 61 950, (By.): vergl. diese Gatt. I. Art. S. 499. Die Diazoverbindung des Disazofarbstoffes, welche wie dort angegeben worden ist gewonnen wurde, wird zusammengelegt mit 1. oder 2. Naphtylamin, 1.4. oder 2.6. Naphtylaminslfs. oder Alkylnaphtylaminslfs. — 65 262, (By.): vergl. oben I. Art. Der diazotirte Disazofarbstoff wird in essigsaurer Lösung zusammengelegt mit 1. Naphtylamin, 1.2. Naphtylaminmonoslfs. (Tobias), Aethyl. 2. naphtylamin. 7. slfs., oder Phenyl- oder Tolyl. 2. naphtylaminsulfosäuren. — 67 261, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. — 71 015, (By.): desgleichen. — 73 460, (C.): desgleichen mit Hülfe von Diphenylamin als „Componenten" (S. 408).

III. Art: {b . (aa) n} n . NH_2'. OH . Farbst. II. Ord. (I. 97).

Pat. 61 949, (By.): vergl. I. und II. Art, S. 555. Zu den Farbstoffen dieses Pat. rechnet man, nicht ganz mit Recht, das Benzoolive (By.). Es ist die von Lauch, Ulrich & Duisberg 1891 hergestellte Verbindung: {b. Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . N'amin . azo} n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db, welche als solche dort nicht genannt worden ist. Man vergl. Pat. 65 480. Die Kuppelung der Diazoverbindung: {b. Salicylsäure . OH [azo - Benzidin - azo] n . 1 . N'amin . n ═ n} mit der Amidonaphtoldisulfosäure H wird in alkalischer Lösung vorgenommen. B. ist ein schwarzes, in Wasser dunkelmoosgrün lösliches Pulver. Seine wässrige Lösung wird durch Salzsäure schwarzgrün gefällt, durch Natronlauge entsteht eine dunkelbraune Färbung. Conc. Schwefelsäure ergiebt eine violette Lösung, beim Verdünnen bildet sich ein grünschwarzer Niederschlag. Ungebeizte Baumwolle wird olive gefärbt. — Sch.-Jul. III. 262; Färberzeitg. 1890/91, 336; Handb. 618; Friedl. III. 656.

Pat. 65 262, (By.): Erzeugung von Disazofarbst. auf der Faser (S. 555). — 65 480, (By.): Man legt die Tetrazoverbindung von 1 Mol. Benzidin, Tolidin oder Dianisidin mit 1 Mol. Salicylsäure oder o-Oxy-p-toluylsäure, dann mit 1 Mol. 1. Naphtylamin in salzsaurer Lösung zusammen, diazotirt und combinirt in sodaalkalischer Lösung mit 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. Man vergl. oben: Benzoolive. — 67 261 (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung, indem man vorfärbt mit b (aa) n . NH_2 . db . Fbst., in denen sich die Clèveschen 1. Naphtylaminsulfosäuren befinden, und dann auf der Faser diazotirt und mit Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung combinirt. — 71 015, (By.) ist dem vorhergehenden ähnlich. Als diazotirbare Componenten der zur Verwendung gelangenden (aa) Disazofarbstoffe werden gebraucht: 1. Naphtylamin, 1.6. und 1.7. Naphtyl-

aminsulfosäure, und als Endglieder 1.7. Amidonaphtol, Amidonaphtol-mono- und -disulfosäure, 1.2. Amidonaphtoläther, oder 1.2. Amidonaphtoläther.6. und 7. sulfosäure.

Nach Pat. 92469 sind hergestellt worden die folgenden (aa) Disazofarbstoffe II. Ordnung (vergl. S. 574):

{b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. 1. 6. N'aminslfs.-azo} n. 1. 5. Amidon'ol. 7. slfs.. NH_2. OH. db.; färbt grün;

{b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. 1. 7. N'aminslfs.-azo} n. 2. 5. Amidon'ol. 1. 7. dislfs.. HH_2. OH. db.; färbt grau;

{b. Salicylsäure. OH [azo-Tolidin-azo] n. 1. 7. N'aminslfs.-azo} n. 2. 5. Amidon'ol. 1. 7. dislfs.. NH_2. OH. db.; färbt olivgrau;

{b. Salicylsäure. OH [azo-Dianisidin-azo] n. 1. 7. N'aminslfs.-azo} n. 2. 5. Amidon'ol. 1. 7. dislfs.. NH_2. OH. db.; färbt grau.

Patentanmeldung C. 3949, (C.): (versagt) enthält die hierher gehörenden Combinationen: {b. Salicylsäure, Resorcin oder Phenol. OH [azo-Benzidin-, Tolidin-, u. s. w. azo] n. 1. 7. N'aminslfs.-azo} n. 2. 8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure, oder 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. NH_2. OH. db. —

II. Familie: {n (aa) n'. db.} Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 98, 99).

Da zu den drei Arten der beiden Gattungen dieser Familie nur eine geringe Anzahl von verschiedenen Individuen gehören, die durch zwei bez. drei Patente bekannt geworden sind, so soll an dieser Stelle keine weitere Gliederung, wie in der „Systematik", vorgenommen werden. Die Farbstoffdarstellung schliesst sich eng an diejenige der I. Familie an.

Pat. 65262, (By.): Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Farbstoffe auf der Faser, indem man mit Farbstoffen vorfärbt, die gewonnen worden sind durch Combination von 1 Mol. tetrazotirtem Benzidin, Diamidophenyltolyl, Tolidin, Diamidomonoäthoxydiphenyl oder Dianisidin mit 1 Mol. der Clève'schen 1.3, 1.6 oder 1.7. Naphtylaminslfs. und 1 Mol. eines Naphtols, oder eines nach der Kuppelung nicht diazotirbaren Naphtylamins oder Amidonaphtols, bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Die gefärbte Waare wird dann mit sauren Lösungen von Nitriten behandelt, und nachdem sich die Diazoverbindung gebildet hat, combinirt mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. — 67261, (By.): desgleichen. — 71015, (By.): desgleichen. — 73460, (C.): Das Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser stimmt im Allgemeinen mit demjenigen der vorstehenden Patente überein, man combinirt hier indessen die

Diazoazoverbindung ausschliesslich mit Amidodiphenyl, welches von Casella als „Entwickler AD" in den Handel gebracht wird.

II. Unterordnung: (aa) auxo. n. *Disazofarbstoffe II. Ord.* (I. 96, 99).

I. Familie: {b (aa) auxo. n. db.} Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 99).

Aus der Diazotirbarkeit der b (aa) auxo. n. db.. Farbstoffe geht, wie schon verschiedentlich hervorgehoben ist, hervor, dass der heteroauxochrome Component mit dem b (aa) Zwischenkörper in alkalischer Lösung zusammengelegt worden ist. Die Selbstfarbstoffe dieser und der II. Familie zeichnen sich durch grosse Farbstärke aus.

I. Gattung: {b (aa) auxo. n} b. Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 99).

I. Art: {b (aa) auxo. n} b. OH. Farbst. II. Ord. (I. 99).

Pat. 59 523, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser mit Hülfe von „Diaminfarbstoffen" und ähnlichen Combinationen. Nach der letzten Diazotirung wird mit „Phenolen" gekuppelt. Vergl. n {auxo. n (aa) auxo. n} n. Farbst. — 69 155, (By.): desgleichen. Farbstoffe aus 1 Mol. Tetrazo (aa) diamin plus 1 Mol. 1.2. Amidon'oläther. 6. slfs. und 1 Mol. Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolslfs., Kresolslfs., Resorcinslfs., Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, 1.3.5. Dioxybenzoësäure, Anilin, Toluidin, m-Xylidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und deren Sulfosäuren, werden auf der Faser weiter diazotirt und gekuppelt mit 1 Mol. Phenol, dessen Sulfo- oder Carbonsäuren. — 75 762, (C.): Darstellung von Farbstoffen, welche 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs. in Mittelstellung enthalten. Vergl. II. Art. —

II. Art: {b (aa) auxo. n} b. NH_2. Farbst. II. Ord. (I. 99).

Pat. 59 523, (By.): I. Art. Man combinirt auf der Faser mit geeigneten Aminen der Benzolreihe oder mit deren Sulfosäuren (S. 579). — 69 155, (By.): vergl. I. Art. Nach dem Diazotiren auf der Faser legt man zusammen mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder deren Sulfosäuren. — 73 460, (C.); s. Friedl. III. 787.

Pat. 75 762, (C.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. in Mittelstellung enthalten. Zus. z. Pat. 71 487 vom 17. März 1891; 4. April 1891; 4. Juni 1894.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem V. z. D. von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. (H) in Mittelstellung enthalten, darin

bestehend, dass an Stelle der symmetrischen Farbstoffe hier die gemischten Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und analogen Körpern, 1 Mol. H-Säure und 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols diazotirt und zu Farbstoffen der allgemeinen Formel

R'' {[n = n . R . n = n] H-Säure . n = n} R'

bez. R' {n = n . R'' [n = n . R . n = n] H-Säure . n = n} R'

combinirt werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

a) die Disazofarbstoffe aus 1 Aequivalent Benzidin, 1 Aequivalent $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2\ \beta_3$-dislfs. H und 1 Aequivalent der folgenden Körper: γ-Amidon'olslfs., Phenol, Salicylsäure, α-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, α_1-Naphtol-α_2-slfs. diazotirt und combinirt werden mit 1 bez. 2 Aequivalenten m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, α-Naphtylamin, β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-slfs.;

b) die Disazofarbstoffe aus 1 Aequivalent Tolidin, 1 Aequivalent $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2\ \beta_3$-dislfs. H und 1 Aequivalent der folgenden Körper: γ-Amidon'olslfs., Salicylsäure, Phenol diazotirt und combinirt werden mit 1 bez. 2 Aequivalenten m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorcin, α-Naphtylamin, β-Naphtol, α_1-Naphtol-α_2-slfs.

Soweit hierbei γ-Amidonaphtolsulfosäure in Mittelstellung angewandt wird, ist das Verfahren abhängig von dem Pat. 67 104.

Als Beispiele für die Darstellung derartiger Farbstoffe sind erwähnt: I. 82 kg des Farbstoffes: n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . NH_2 . db. werden in 1000 l Wasser gelöst. Setzt man 14 kg salpetrigsaures Natron und 100 kg Salzsäure hinzu, so scheidet sich die Tetrazoverbindung aus. Man filtrirt dieselbe am besten ab, vertheilt sie in Wasser und trägt sie ein in eine Lösung von 22 kg m-Phenylendiamin und 30 kg essigsaurem Natron. Nach 12 Stunden ist die Bildung beendet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle tiefschwarz. Ein ähnliches Resultat wird erzielt, wenn man 7 kg Nitrit anwendet, es entsteht der (aa) Disazofarbstoff II. Ord.: {n . pr. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH-azo} b . pr . m-Phenylendiamin . $(NH_2)_2$.

II. 71 kg des (aa) Disazofarbstoffes: b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . NH_2 . db. werden in 1000 l Wasser gelöst. Setzt man 7 kg Nitrit und 50 kg Salzsäure hinzu, so entsteht ein schwarzbrauner, völlig unlöslicher Niederschlag der Diazoverbindung. Man combinirt in alkalischer Lösung mit 11 kg Resorcin. Der

nach kurzem Stehen sich ausscheidende Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkel g r ü n.

III. 74 kg des (aa) Disazofarbstoffes: n . 1 . Amidonaphtalin . NH_2 . db. [azo - Tolidin - azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db., werden in 1000 l Wasser vertheilt, man giebt 14 kg Nitrit und dann 100 kg Salzsäure hinzu. Den erst nach 12 Stunden fertig gebildeten Tetrazo(aa)disazokörper trägt man in die alkalisch gehaltene Lösung von 23 kg Resorcin ein. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet. Der (aa) Disazofarbstoff III. Ord.: b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ {azo - n . 1 . Amidonaphtalin [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH-azo} b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ färbt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Derartige (aa) Disazofarbstoffe II. und III. Ordnung sind ohne lebhafte Nüance, sie färben in trüben, dunklen Tönen an. Ihr technischer Werth beruht auf ihrem vorzüglichen Egalisirungsvermögen und ihrer hervorragenden Lichtechtheit. Sie bleiben auch in saurer Flotte besser gelöst als die meisten der bekannten Benzidinfarbstoffe und eignen sich in Folge dessen in hervorragender Weise zum Färben von gemischten B a u m w o l l e - und W o l l e - Geweben. Da die Farbstoffe in Folge ihrer Leichtlöslichkeit nur in kochendem Bade und langsam aufziehen, so wird beim Waschen der mit ihnen gefärbten baumwollenen Stoffe gleichzeitig mitgewaschene weisse Baumwolle nicht angefärbt. Hiermit fällt ein Uebelstand fort, der häufig der Anwendung direct färbender Farbstoffe im Wege steht. Die Nüancen der in analoger Weise erhaltenen (aa) Disazofarbstoffe II. und III. Ord. ersieht man aus folgender Tabelle:

Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, 1 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. und 1 Mol.	diazotirt und combinirt mit					
	m-Phenylendiamin	m-Toluylendiamin	Resorcin	1 . Amidonaphtalin	2 . Naphtol	1.4. Naphtolslfs.
2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.	tiefschwarz	tiefschwarz	schwarzgrün	schwarzblau	violettschwarz	blauschwarz
Phenol	braunolive	braunolive	grün	braun	graugrün	grau
Salicylsäure	braun	braun	desgl.	desgl.	olive	olive
α-Naphtylamin	röthlichschwarz	röthlichgrau	schwarzblau	violettgrau	violettgrau	blaugrau
m-Phenylendiam.	grünschwarz	braunviolett	braunviolett	desgl.	desgl.	braunviolett
1 . 4 . Naphtolslfs.	violett	violett	schwarz	violett	violett	violett

Diaminbronce G: (C.) ist das Natriumsalz der von Hoffmann & Krohn 1891 erfundenen Combination: {b. Salicylsäure. OH [azo-Benzidin-azo] n. 1. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.. OH-azo} b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$. Es ist ein schwarzes, in heissem Wasser schokoladenbraun, in Schwefelsäure blauviolett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunen Niederschlag fällt. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im Salzbade metallisch glänzend grünlichgrau. — Sch.-Jul. III. 263; Handb. 632; Engl. Pat. 6972/1892; Lefèvre 395, 416, 487.

III. Art: {b (aa) auxo. n} b. NH_2. OH. Farbst. II. Ord. (I. 99).

Pat. 59 523, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser. — 69 155, (By.): desgleichen; vergl. I. und II. Art. —

II. Gattung: {b (aa) auxo. n} n. Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 99).

I. Art: {b (aa) auxo. n} n. OH. Farbst. II. Ord. (I. 99).

Pat. 59 523, (By.): vergl. die vorhergehende I. Gatt., I., II. und III. Art. — 69 155, (By.): vergl. die I. Gatt., I., II. und III. Art. — 75 762, (C.): vergl. II. Art und oben: Diaminbronce u. S. 559. An Stelle des m-Phenylendiamins stehen die Naphtole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

II. Art: {b (aa) auxo. n} n. NH_2. Farbst. II. Ord. (I. 100).

Pat. 59 523, (By): vergl. I. Art. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser aus (aa) Disazofarbstoffen, deren diazotirbarer Component 1. 2. N'oläther. 6. 7. dislfs., 1. 2. Amidonaphtoxylessigsäure oder Amidonaphtoxylessigsulfosäure ist, während der andere der Benzolreihe angehören muss, indessen nicht diazotirbar sein darf. — 69 155, (By.): vergl. die I. Gatt., I., II. und III. Art. — 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser. — 75 762, (C.): vergl. I. Gatt., II. Art, S. 559.

III. Art: {b (aa) auxo. n} n. NH_2. OH. Farbst. II. Ord. (I. 100).

Pat. 59 523, (By.): vergl. I. Art. — 67 261, (By.): vergl. II. Art. Man kuppelt die dort genannten und diazotirten Farbstoffe mit Aminen der Naphtalinreihe oder mit deren combinationsfähigen Sulfosäuren. — 69 155, (By.): vergl. I. Gatt., I., II. und III. Art. — 71 015, (By.): vergl. II. Art.

Pat. 85 389, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen. Dritter Zusatz z. Pat. 53 799. Vom 1. April 1890; ausgelegt 20. Juni 1893; ertheilt 6. Febr. 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 53 799, darin bestehend, dass man statt der dort verwandten Farbstoffe hier die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen benutzten Diamine und $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure verwendet und dieselben in Substanz oder auf der Faser, nach dem Weiterdiazotiren, mit Farbstoffcomponenten combinirt.

Es wird also an Stelle der 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. H hier mit demselben Erfolg die 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. gebraucht. Genannt sind als Zwischenproducte die Combinationen:

1) n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH . NH_2 . db.

2) n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Dianisidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH.

3) b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db.

Aus ihnen entstehen durch weitere Di- bez. Tetrazotirung u. s. w.:

1a) n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH { azo-OH . n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH-azo } n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH;

1b) n . 2 . N'ol . OH { azo-OH . n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH-azo } n . 2 . N'ol . OH;

2a) n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 4 . slfs. . $(OH)_2$ { azo - OH . n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. [azo-Dianisidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH };

3a) { b . Salicylsäure . OH [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH-azo } n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db.

Pat. 92 469, (By.). Die (aa) Disazofarbstoffe, welche 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 oder 7 . slfs. und einen nicht diazotirbaren Componenten der Benzolreihe enthalten, werden diazotirt und mit 2 . 5 . Amidonaphtol . 7 . slfs. entweder auf der Faser oder in Substanz zusammengelegt.

II. Familie: { n (aa) auxo. n } Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 100).

In allerjüngster Zeit scheinen einige Repräsentanten dieser Familie als schwarzfärbende Selbstfarbstoffe (B a u m w o l l s c h w a r z, B ü l o w) in den Handel zu kommen; ihre Anwendung ist zur Zeit noch eine recht beschränkte, da die intensiv färbenden Combinationen an dem Nachtheil der Schwerlöslichkeit leiden.

I. Gattung: {n (aa) auxo. n} b. Disazofarbstoffe II. Ord. (I. 100).

I. Art: {n (aa) auxo. n} b. OH. Farbst. II. Ord. (I. 100).

Pat. 59 523, (By.): vergl. I. Fam., I. Gatt., I., II. und III. Art. — 69 155, (By.): Die Farbstoffe aus 1 Mol. tetrazotirtem p-Diamin, 1 Mol. 1. Amido. 2. n'oläther. 6. slfs. und 1 Mol. 1.2, 1.5, 1.8, 2.6, 2.7, 1.6, 2.8. Dioxynaphtalin, 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs., 1.8. Dioxynaphtalin. 2.4 oder 3.6. dislfs., Dioxynaphtalindislfs. F, G oder R werden auf der Faser diazotirt und gekuppelt mit Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. — 71 487, (C.). Der Farbstoff n. 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs.. NH_2. OH. db. [azo-p-Diamin-azo] n. 1.8. Amidonophtol. 3.6. dislfs.. NH_2. OH. db. soll sich nicht nur tetrazotiren, sondern auch diazotiren lassen. Diese Verbindungen kuppelt man mit Phenol oder Resorcin (S. 576). — 75 762, (C.): vergl. {b (aa) auxo. n} b. NH_2. Farbst. S. 559. — 75 992, (C.). Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. H. — 84 546, (J.): Farbst. aus Dioxynaphtoëmonoslfs. (Nigrotinsäure). Vergl. die Tabelle S. 567 bei der folgenden II. Art. —

II. Art: {n (aa) auxo. n} b. NH_2. Farbst. II. Ord. (I. 100).

Pat. 59 523, (By.). Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser mit Hülfe von Disazofarbstoffen, welche 1 Mol. diazotirbare 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. enthalten. Man combinirt mit Aminen der Benzolreihe oder mit deren Sulfosäuren. — 69 155, (By.): s. I. Art. Die letztmalige Kuppelung wird vorgenommen mit Aminen der Benzolreihe oder mit deren Sulfosäuren, vor allem mit m-Phenylen- bez. m-Toluylendiamin. — 71 487, (C.): vergl. I. Art. — 73 460, (C.): Combination von diazotirbaren n (aa) auxo. n. db.. Disazofarbstoffen auf der Faser mit Amidodiphenylamin, dem Entwickler A. D. des Handels. — 75 762, (C.): vergl. {b (aa) auxo. n} b. NH_2. Farbst. S. 559. — 82 724, (A.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mit Hülfe von n. NH_2 (aa) n. NH_2. OH. Farbst. I. Ordnung, S. 541.

Pat. 84 546, (J.): V. z. D. von schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Zweiter Zus. z. Pat. 75 258 vom 19. März 1892; 11. März 1894; 28. Nov. 1895.

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Pat. 75 258 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die gemischten Disazofarbstoffe, welche durch Combination der Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. Nigrotinsäure mit Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer

Lösung entstehen, weiter diazotirt und mit einem Amin oder Phenol combinirt werden.

2. Als specielle Ausführungsform des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung:

a) der Tetrazoverbindung des Benzidins, Aethoxybenzidins (Patent 46134, S. 426), Tolidins und Dianisidins,

b) der Amidooxynaphtoëmonosulfosäure des Pat. 69740, ferner der Amidonaphtolmonosulfosäure G (Pat. 53076) gemäss Pat. 64398, der $\beta_1\ \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\ \beta_3$-disulfosäure (Pat. 53023) gemäss Pat. 80003, der $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\ \beta_3$-dislfs. (Pat. 67062) gemäss Pat. 75762, S. 559.

3. Die Verwendung des Zwischenproductes des Hauptpatentes aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. Nigrotinsäure zur Combination mit den Azofarbstoffen, welche aus den diazotirten Amidonaphtolsulfosäuren und den Metadiamido- oder Metadioxyderivaten der Berzolreihe entstehen, oder die Verwendung der Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. eines dieser Azofarbstoffe zur Combination mit Nigrotinsäure.

4. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 3 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der im Anspruch 2 genannten Verbindungen mit Ausnahme der $\alpha_1\ \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\ \beta_3$-disulfosäure.

Gegenüber den Farbstoffen des Pat. 75258 (S. 431) zeigen diejenigen des Pat. 84546 überwiegend sattere Nüancen und grössere Waschechtheit; sie färben ungebeizte Baumwolle in allen Schattirungen von braunschwarz bis grünschwarz.

Beispiel 1: Gemischte Disazofarbstoffe aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. Nigrotinsäure und 1 Mol. 2.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. (Pat. 53023), Weiterdiazotiren des so erhaltenen Farbstoffes mit 1 Mol. Nitrit, und Combination mit 1 Mol. m-Phenylendiamin:

{ n. Nigrotinsäure. $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] n. 2. 8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs..
OH. azo } b. pr. m-Ph'endiamin. $(NH_2)_2$

61,3 Theile Benzidin werden tetrazotirt. Die Tetrazolösung trägt man unter gutem Umrühren ein in eine sodaalkalische Lösung von 94,6 Th. Nigrotinsäure (Dioxynaphtoëmonosulfosäure). Zur Bildung des Zwischenproductes lässt man $^1/_2$ Stunde lang stehen und rührt dann ein in eine sodaalkalische Lösung von 125 Theilen 1.8. Amidon'ol. 3. 6. disulfosäure (saures Na-salz).

Nach 12stündigem Rühren fällt und filtrirt man, löst den Farbstoff in heissem Wasser und versetzt die abgekühlte Lösung mit 23 Theilen Natriumnitrit in Wasser und fügt langsam 270 Theile Salzsäure hinzu,

bez. soviel, bis freie HCl nachweisbar ist, lässt 2—3 Stunden rühren und trägt dann die gebildete Diazoflüssigkeit in eine sodaalkalische Lösung von 39 Theilen m-Ph'endiamin ein. Nach längerem Rühren wird der Farbstoff vollends mit Kochsalz ausgefällt und abfiltrirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Anstatt die Tetrazoverbindung zuerst mit Nigrotinsäure, dann mit 2 . 8 . Amidon'ol. 3 . 6 dislfs. zu combiniren, kann man auch umgekehrt verfahren, nun weiter diazotiren und mit Ph'endiamin combiniren. Dieser Vorgang lässt sich in der Bezeichnung folgendermaassen ausdrücken:

b . pr . m - Ph'endiam. . $(NH_2)_2$ {azo . n . OH . 2 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. [azo-Benzidin-azo] n . Nigrotinsäure . (OH)}

Oder aber man stellt zunächst die primäre Combination: [auxo. n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . azo] b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$ dar, welche im Naphtalinmolecül leicht noch eine Diazogruppe aufnimmt und lässt auf sie das Zwischenproduct aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. Nigrotinsäure einwirken:

n . Nigrotinsäure . $(OH)_2$ {azo-Benzidin-azo} [n . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . OH . azo] b . pr . m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$

und endlich kann man noch die Reihenfolge im letzten Beispiel umdrehen und gelangt dann zu folgendem Formelbild:

b . m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$ [azo . n . OH . 1.8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.] {azo-Benzidin-azo} n . Nigrotinsäure . $(OH)_2$.

Die Farbstoffnüancen der nach einer dieser Methoden erhaltenen Combinationen sind die folgenden: (Tabelle S. 567.)

III. Art: {n (aa) auxo. n} b . NH_2 . OH . Farbst. II. Ord. (I. 100).

Pat. 59 523, (By.): Vergl. II. Art. Man kuppelt mit Amidophenolen bez. mit deren Sulfosäuren. — 69 155, (By.): Die unter der gleichen Pat.-Nr. S. 501 genannten einfachen, diazotirbaren Combinationen werden auf der Faser mit sauren Nitritbädern und dann mit alkalischen Lösungen von Amidophenolen oder deren Sulfosäuren behandelt.

II. Gattung: {n (aa) auxo. n} n . Disazofarbstoffe II. Ordnung (I. 101).

I. Art: {n (aa) auxo. n} n . OH . Farbst. II. Ord. (I. 101).

Pat. 59 523, (By.): Vergl. I. Gatt. II. Art. Man legt die Diazodisazofarbstoffe mit Naphtolen oder ihren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammen. — 69 155, (By.): vergl. I. Gatt. I. Art. Letztmalige Kuppelung wie vor-

Zwischenproduct aus 1 Mol. p-Diamin und 1 Mol. Nigrotinsäure wird		Der erhaltene Disazofarbstoff wird diazotirt und combinirt mit 1 Mol.			
(p-Diamin)	combinirt mit	m-Ph'endiamin	m-T'endiamin	m-Amidophenol	Resorcin
Benzidin	2.8. Amidon'ol. 6. slfs.	schwarz	blau-schwarz	blau-schwarz	grau-schwarz
desgl.	2.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	blau-schwarz	desgl.	schwarz	grün-schwarz
desgl.	1.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	desgl.	desgl.	blau-schwarz	grau-schwarz
Aethoxy-benzidin	2.8. Amidon'ol. 6. slfs.	violett-schwarz	violett-schwarz	violett-schwarz	grün-schwarz
desgl.	2.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	schwarz-violett	schwarz-violett	schwarz-violett	desgl.
desgl.	1.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	grau-violett	grau-violett	schwarz-grün	blaugrün
Tolidin	2.8. Amidon'ol. 6. slfs.	blau-schwarz	blau-schwarz	schwarz	schwarz
desgl.	2.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	desgl.	desgl.	grün-schwarz	schwarz-grün
desgl.	1.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	grau-schwarz	violett-schwarz	desgl.	desgl.
Dianisidin	2.8. Amidon'ol. 6. slfs.	blau-schwarz	schwarz-blau	grün-schwarz	grün-schwarz
desgl.	2.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	schwarz-blau	desgl.	schwarz-blau	schwarz-blau
desgl.	1.8. Amidon'ol. 3. 6. dislfs.	violett-schwarz	schwarz-violett	grün-schwarz	schwarz-grün

stehend. — 71487, (C.): Der (aa) Disazofarbstoff: n. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db. [azo-p-Diamin-azo] n. 1. 8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs.. NH_2. OH. db. lässt sich nicht nur tetrazotiren, sondern auch, wenn man auf 1 Farbstoffmolecül 1 Mol. Nitrit anwendet, den Angaben der Patentinhaberin zufolge, in Substanz glatt diazotiren. Die erhaltene reactionsfähige Verbindung wird gekuppelt mit 1. oder 2. Naphtol, oder mit deren Sulfo- oder Carbonsäuren (S. 576). — 75762, (C.): vergl. {b (aa) auxo.. n} b. NH_2. Fbst. S. 559. — 75992, (C.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von (aa) Combinationen, die hergestellt wurden mit Hülfe der 1.8. Amidonaphtol. 3. 6. disulfosäure. — 85389, (By.): (aa) Disazofarbstoffe aus 1.8. Amidonaphtol. 6. sulfosäure sind, wenn alkalisch gekuppelt, diazotirbar. Man kann demgemäss aus Combinationen erster Ordnung nach bekannten Methoden zu solchen zweiter Ordnung gelangen (S. 562).

II. Art: {n (aa) auxo. n} n . NH_2 . Farbst. II. Ord. (I. 101).

Pat. 59 523, (By.); vergl. I. Gatt. II. Art. Man kuppelt die Diazo-(aa) disazoverbindung mit Naphtylamin oder deren Sulfosäuren. — 69 155, (By.); vergl. I. Gattung I. Art. — 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, indem man vorfärbt mit Combinationen, die als diazotirbares Mittelglied Amidonaphtol, Amidonaphtolmono- und -disulfosäure, 1 . 2 . Amidonaphtoläther, 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . oder 7 . slfs., 1 . Amidonaphtoxylessigsäure, 1 . 2 . Amidonaphtoxylessig . 6 . sulfosäure enthalten. — 71 487, (C.): vergl. I. Art. — 75 762, (C): vergl. {b (aa) auxo. n} b . NH_2 . Fbst. S. 559. — 75 992, (C.): vergl. I. Art.

III. Art: {n (aa) auxo. n} n . NH_2 . OH . Farbst. II. Ord. (I. 101).

Pat. 59 523, (By.): vergl. I. Gatt. II. Art. Man combinirt die diazotirten (aa) Disazofarbstoffe mit Amidonaphtolen oder deren Sulfosäuren. — 69 155, (By.): vergl. I. Gattung I. Art. — 71 015, (By.): vergl. II. Art.

III. Ord.: (aa) Disazofarbstoffe III. Ord. (der Diphenylreihe). (I. 90, 101.)

I. Unterordnung: symm. (aa) *Disazofarbstoffe III. Ord.* (I. 90, 101).

Zu den in der „Systematik“ I. 101 nicht genannten R {b (aa) b} R Farbstoffen gehören vielleicht die nachstehenden Beyer & Kegelschen Patente:

Pat. 42 227, Kl. 22, Eduard Kegel in Leipzig. V. z. D. v. Azofarbstoffen aus Tetrazodibenzolazodiphenyl u. dergl. und Resorcin, Orcin und Naphthionsäure. Vom 8. März 1887. (Uebertragen auf Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel.)

Patentansprüche: 1. Combination der folgenden Tetrazokörper: Tetrazodibenzol-, -ditoluol-, -dixylol-, -dicumol-, -benzoltoluol-, -benzolxylol-, -benzolcumol-, -toluolxylol-, -toluolcumol-, -xylolcumolazodiphenyl mit 2 Mol. Resorcin oder Orcin.

2. Combination der unter Patentanspruch 1 genannten Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Resorcin.

Durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl sollen, analog der Bildung des Amidoazobenzols, das

„Diamidodibenzolazodiphenyl" = b . Anilin . NH_2 . db. [azo-Benzidin-azo] b . Anilin . NH_2 . db. und bei Anwendung eines Gemisches von zwei verschiedenen arom. Basen ähnliche Verbindungen, wie z. B.: b . Anilin . NH_2 . db. [azo-Benzidin-azo] b . Toluidin . NH_2 . db. entstehen, die dann auf gewöhnliche Weise in Tetrazodisazokörper übergeführt werden können. Combinirt man diese mit Resorcin, so werden Farbstoffe erhalten, die in verdünnten Aetzalkalien löslich sind und Baumwolle roth anfärben.

Letztere Angabe deutet darauf hin, dass die im Patentanspruch genannten Basen überhaupt nicht entstehen, da eine Combination von der Zusammensetzung:

b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ {azo-b . Anilin [azo-Benzidin-azo] b . Anilin-azo} b . pr . Resorcin . $(OH)_2$

sicherlich nicht roth, sondern zum allermindesten violett färben würde.

Auch Friedländer I. 518 bezweifelt ohne weiteres die Richtigkeit dieses Patentes und der sich auf ihm gründenden Zusätze, zumal irgend welche näheren Angaben über die Diamidodisazobasen und der sich von ihnen ableitenden Farbstoffe nicht vorliegen.

Pat. 43 486, Kl. 22, Eduard Kegel in Leipzig. Zusatz zum Pat. 42 227. Man kuppelt die Tetrazoverbindung von {b . NH_2 . db. (aa) b . NH_2 . db.} Disazofarbstoffen, deren Existenz einer wissenschaftlichen Bestätigung bedarf, entweder mit 2 Mol. Resorcin oder zunächst mit nur 1 Mol. Naphthionsäure und dann weiter mit 1 Mol. Resorcin. — 44 881, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Leipzig-Lindenau: V. z. H. v. Farbstoffen durch Kuppelung der Tetrazoverbindungen, erhalten aus {b . NH_2 . db. (aa) b . NH_2 . db.}-Combinationen, mit Naphtolen, Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren. — Während die Angaben der vorhergehenden Patente mit Reserve aufzunehmen sind, entsprechen diejenigen des Pat. 88 595, (B.) den Thatsachen, da R {b (aa) b} R Disazofarbstoffe III. Ord. durch Oxydation eines sec. Fbst. gewonnen werden können, wie sich durch Abspaltung von Benzidin durch Reduction erweisen lässt (S. 571).

I. Familie: {n (aa) n'} Disazofarbstoffe III. Ord. (I. 102).

Als diazotirbare Componenten kommen für die nicht sulfurirten p-Diamine nur die verschiedenen Clèveschen 1 . Naphtylaminsulfosäuren, für die sulfurirten aber auch 1 . Naphtylamin in Betracht. Von besonderer technischer Bedeutung ist keins der Individuen dieser Familie geworden.

I. Gattung: b {n (aa) n} b Disazofarbstoffe III. Ord. (I. 102).

I. Art: b . OH {n (aa) n} b . OH . Farbst. III. Ord. (I. 102).

Pat. 65 262, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, indem man vorfärbt mit den Combinationen aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Diamidodiphenyl, -phenyltolyl, -ditolyl, -diphenoläther und 2 Mol. der Clèveschen 1 . 3 ., 1 . 6 ., oder 1 . 7 . N'aminslfs., tetrazotirt und mit Phenolen der Benzolreihe oder mit ihren Sulfosäuren kuppelt (S. 555). — 68 171, (C.): Erzeugung von Disazofarbstoffen III. Ord. auf der Faser, indem man mit n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Benzidin- oder Benzidinsulfonsulfosäuren-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. vorfärbt, tetrazotirt und mit Phenolen der Benzolreihe oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppelt (S. 408). — Patentanmeldung F 4173, (?) (M.): Die Disazofarbstoffe: n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Benzidin- bez. Tolidindisulfosäure-azo] n . 1 N'amin . NH_2 . db. werden tetrazotirt und combinirt mit Sulfanilsäure, und p-, o-Toluidinsulfosäure oder Xylidinsulfosäure. — Patentanmeldung P 3519, Poirrier, Roussin und Rosenstiehl in Paris: b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ {azo . n . 1 . Naphtylamin [azo-Benzidin-m-dislfs.-azo] n . 1 . Naphtylamin-azo} b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ (S. 574). Friedl. II. 311.

II. Art: b . NH_2 {n (aa) n'} b . NH_2 . Farbst. III. Ord. (I. 102).

Pat. 65 262, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser; vergl. I. Art. — 68 171, (C.): desgleichen. Vergl. I. Art. — 73 460, (C.): Erzeugung von Disazofarbstoffen III. Ord. auf der Baumwollfaser aus Disazofarbstoffen I. Ord. und Amidodiphenylamin. — 79 780, (By.): Man tetrazotirt die Combination: n . 2 . 7 . Naphtylendiamindislfs. . $(NH_2)_2$. db. [azo-Benzidin-azo] n . 2 . 7 . Naphtylendiamin . $(NH_2)_2$. db. und kuppelt die entstandene, reactionsfähige Substanz mit Aminen oder deren Sulfosäuren, namentlich m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin. — Patentanmeldung P 3519: vergl. I. Art. Der Tetrazodisazofarbstoff wird zusammengelegt mit m-Phenylen- oder Toluylendiamin (S. 574).

III. Art: b . NH_2 . OH {n (aa) n'} b . NH_2 . OH . Farbst. III. Ord. (I. 102).

Pat. 65 262, (By.): vergl. I. Art. Nach der Tetrazotirung des n . NH_2 . db. (aa) n . NH_2 . db. . Fbst. kuppelt man mit Amidophenolen, oder Amidophenolsulfosäuren. — 68 171, (C.): vergl. I. Art und S. 408.

II. Gattung: n {n (aa) n} n . Disazofarbstoffe III. Ord. (I. 102).

Wennschon sich inzwischen ergeben hat, dass, entgegen der betreffenden Angabe in der „Systematik", bereits 8 Patente bekannt geworden sind, in

denen symmetrische Disazofarbstoffe III. Ord. beschrieben wurden, so soll auch heute hier noch keine weitere Theilung platzgreifen. Die drei Arten würden sich dadurch unterscheiden, dass die Tetrazoverbindungen der n . NH_2 . db. (aa) n . NH_2 . db. . Fbst. in der ersten mit Naphtolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, in der zweiten mit Naphtylamin oder deren Sulfosäuren und in der dritten mit Amidonaphtolen, oder deren Sulfosäuren gekuppelt worden sind. Man hat die folgenden Patente zu berücksichtigen:

Pat. 40 977, (C.): Man stellt die Farbstoffe dar, indem man die Combination: n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. [azo-Benzidindisulfosäuren oder Tolidindisulfosäuren - azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. tetrazotirt und dann kuppelt mit 1 . oder 2 . N'ol, sowie deren Mono- oder Disulfosäuren (S. 339). — 65 262, (By.): vergl. I. Gatt. I. Art., S. 555. — 66 371, (M.): Die Tetrazoverbindung des Disazofarbstoffes: n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Benzidin- oder Tolidinsulfosäure-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. wird combinirt in alkalischer Lösung mit 2 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalin. . 3 . 6 . dislfs. Man erhält Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle violettblau, bez. rothviolett färben und sich in conc. Schwefelsäure gelblichgrün bez. schmutziggrün lösen. — 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, indem man z. B. vorfärbt mit der Combination: n . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . disulfosäure . NH_2 . OH . db. {azo . n . 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure [azo - Benzidin - azo] n . 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure - azo} n . 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db. — 68 171, (C.): Erzeugung dunkler Färbungen auf der Faser mittelst des Farbstoffes aus 1 Mol. Benzidin- oder Tolidindisulfosäure und 2 Mol. 1 . Naphtylamin. — 71 015, (By.): desgleichen; als Mittelglieder fungiren: 1 . Naphtylamin oder 1 . 6 und 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäure.

Pat. 88 595, (B.): V. z. D. v. Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe aus Azofarbstoffen durch Oxydation. Zweiter Zusatz zum Pat. 84 893 S. 433 u. 459 vom 27. März 1895. 23. Juni 1895; 23. Sept. 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Haupt- und ersten Zusatzpatent verwandten Monoazofarbstoffe der Anilinreihe aus Aminen der Benzolreihe mit freier para-Stellung hier solche Dis- und Polyazofarbstoffe zur Verwendung bringt, welche ein gleiches Amin als primären Componenten enthalten.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man secundäre Disazofarbstoffe zur Anwendung bringt, welche sich von Amidoazobenzol, Amidoazo-o-toluol, [Anilin-azo] α-naphtylamin, [Anilin-azo] α_1-naphtylamin-

β_3 oder β_4-sulfosäure, [Anilin-azo] α_1-amido-β_2-naphtoläther und dessen Sulfosäuren, [Anilin-azo] β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure, [Anilin-azo] β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure und [Anilin-azo] $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2 \beta_3$-disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Weiterdiazotiren und Combiniren mit den im Hauptpatent und ersten Zusatzpatent genannten Endcomponenten ableiten.

3. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher als Disazofarbstoffe die primären Disazofarbstoffe verwandt werden, welche aus [Anilin-azo] m-phenylendiamin oder m-toluylendiamin, [Anilin-azo] resorcin, [Anilin-azo] α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2 u. α_3-sulfosäure und β_2 β_3-disulfosäure, [Anilin-azo] α_1 α_4-dioxynaphtalin-β_2 β_3-disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Vereinigung mit der Diazoverbindung eines anderen primären Amins, wie Sulfanilsäure, Naphthionsäure, Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Primulin entstehen.

4. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher als Polyazofarbstoffe solche primäre Azofarbstoffe zur Anwendung gelangen, welche sich von den in Anspruch 3 genannten primären Disazofarbstoffen dadurch ableiten, dass an die Stelle des darin enthaltenen Anilins u. s. w. einer der in Anspruch 2 genannten secundären Disazokörper, wie [Anilin-azo] α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure, tritt, oder dass an die Stelle des weiter eingeführten Amins eine Amidoazoverbindung, wie [α-Naphtylamindisulfosäure-azo] α-naphtylamin tritt.

Nach dem Oxydationsverfahren der Pat. 84 893 u. 87 976 (S. 475) entstehen aus Monoazofarbstoffen, in denen die para-Stellung des ersten Gliedes, bezogen auf die Azogruppe, frei ist, (aa) Disazofarbstoffe I. Ordnung. Zu Combinationen höherer Ordnung gelangt man, wenn man secundäre und primäre Disazofarbstoffe einer entsprechenden Oxydation unterwirft, sofern sie sich von einer Diazoverbindung (x . n = n) ableiten, welche der obigen Bedingung entspricht.

Demnach liefern sowohl

1. secundäre Disazofarbstoffe vom Typus:

I. {[x . n = n] z . n = n} y, wo z das Radical eines Mittelcomponenten bedeutet, der wie z. B. 1. Naphtylamin, Anilin u. s. w. diazotirbare Amidoazoverbindungen ergiebt, sowie

2. primäre Disazofarbstoffe der Formel:

II. [X . n = n] U [n = n . X'], wo U ein primärer Component, welcher den zweimaligen Eintritt einer Diazogruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, und X' . n = n, eine von X . n = n verschiedene Diazo-

verbindung, z. B. diejenige von Sulfanilsäure, Naphthionsäure u. s. w. ist, ferner

3. „Polyazofarbstoffe", welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich entsprechen, z. B. III. [X . n = n] U {n = n . z [n = n . X]} und

4. vom Tetrazo-m-phenylendiamin sich ableitende (b) Disazofarbstoffe durch oxydative Verkettung zweier Mol. mittelst des oxydablen Radicals X Farbstoffe der Benzidinreihe, welche sich von den Ausgangsmaterialien meist durch eine dunklere Nüance und gesteigerte Affinität zur ungebeizten Baumwollfaser unterscheiden. Dass die Verknüpfung der beiden Molecüle der Ausgangsmaterialien vom Typus I, II und III thatsächlich zu normalen Azofarbstoffen der Benzidinreihe führt, ist theils durch den Vergleich mit den entsprechenden, direct dargestellten (aa) Disazofarbstoffen, theils durch reductive Spaltung und Nachweis des so gebildeten Benzidins, Tolidins oder Dianisidins eigens nachgewiesen worden. So wurde z. B. Benzidin durch seine Reactionen (Sulfat) und Farbstoffbildung bei reductiver Spaltung der Oxydationsproducte aus den primären Disazofarbstoffen nachgewiesen:

1. [b . Anilin-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-n . 1 . 4 N'aminslfs.] =
[n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo - Benzidin-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-n . 1 . 4 . N'aminslfs.],

2. [b . o-Toluidin-azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ [azo-b . Sulfanilsäure] =
[b . Sulfanilsäure - azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ [azo-Tolidin-azo] b . pr . Resorcin . $(OH)_2$ [azo-b . Sulfanilsäure],

3. [b . Anilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$ [azo-n . 1 . 4 . N'aminslfs.] =
[n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$ [azo-Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Dioxyn'alin . 3 . 6 . dislfs. . $(OH)_2$ [azo-n . 1 . 4 . N'aminslfs.],

4. {[b . Anilin-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs.-azo} b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ [azo-b . Sulfanilsäure] =
[b . Sulfanilsäure-azo] b . pr . m-Ph'endiam . $(NH_2)_2$ {azo-n . 1 . 6 . Naphtylaminslfs. [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 6 . Naphtylaminslfs.-azo} b . pr . m-Ph'endiamin . $(NH_2)_2$ [azo-b . Sulfanilsäure].

Alle Oxydationsfarbstoffe, welche sich von secundären Disazofarbstoffen ableiten, gehören zu den (aa) Disazofarbstoffen höherer Ordnung, alle welche aus primären Disazofarbstoffen xter Ordnung gewonnen werden, sind dagegen zu den primären Disazofarbstoffen (2mal x + 1)ter Ordnung zu rechnen, zugleich aber auch hier bei den (aa) Disazofarbstoffen unter-

zubringen. Vergl. auch II. Fam., II. Gatt., I. Art: n . OH {auxo. n (aa) auxo. n} n . OH . Farbst. u. s. w. (s. Patentregister).

Pat. 92 469, (By.): Verfahren zur Erzeugung von „Polyazofarbstoffen“. Dritter Zus. zu Pat. 65 262. Vom 15. Sept. 1891; 14. Jan. 1894; 7. Mai 1897.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 65 262 (S. 555) und von dessen Zus.-Pat. 69 155, darin bestehend, dass man die einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der p-Diamine und den Clève'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren oder der α_1-Amido-β_1-n'oläther-β- und δ-monosulfosäure bez. die Zwischenproducte aus 1 Mol. einer Tetrazoverbindung und 1 Mol. einer dieser Säuren in Substanz bez. auf der Faser, statt mit den bisher üblichen Farbstoffcomponenten, hier mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-slfs. (Engl. Pat. 2614/1893) bez. mit der β_1-Amido-α_3-naphtol-α_1 β_4-dislfs., Pat. 80 878, combinirt.

Beispiel: Den aus 18,4 kg Benzidin und 49 kg 1 . 6 . naphtylaminsulfosaurem Natron gewonnenen n . NH_2 (aa) n . NH_2 . Disazofarbstoff schlämmt man, ohne ihn vorher getrocknet zu haben, mit Wasser an, giebt 14 kg Nitrit, dann genügend Salzsäure hinzu und filtrirt nach 12stündigem Rühren die gebildete Diazodisazoverbindung ab. Man schlämmt wiederum an und kuppelt nun in sodaalkalischer Lösung mit 63,8 kg 2 . 5 . Amidon'ol . 1 . 7 . dislfs. Es entsteht ein violettschwarz färbender (aa) Disazofarbstoff III. Ord.

Ganz ähnlich werden gewonnen die Combinationen:

1. {n = n . n . 1 . 7 . N'aminslfs. [azo-Tolidin-azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs., färbt grünlich graublau;

2. {n = n . n . 1 . 7 . N'aminslfs. [azo-Dianisidin-azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs., färbt grünlich grau,

3. {n = n . n . 1 . 6 . N'aminslfs. [azo - Benzidin - azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. 2 . 5 . Amidon'ol . 1 . 7 . dislfs., färbt violett;

4. wie 3, doch steht an Stelle von Benzidin Tolidin, färbt violett,

5. wie 3, doch steht an Stelle von Benzidin Dianisidin, färbt violettblau.

Patentanmeldung P. 3519, Kl. 22, A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl in Paris. Darstellung von violetten Azofarbstoffen mittelst der aus der Metanitrobenzolsulfosäure dargestellten Benzidindisulfosäure. Vom 26. Juli 1887; versagt Febr. 1889.

Patentanspruch: Die Darstellung von violetten Farbstoffen mit Hülfe der Metanitrobenzolsulfosäure, indem man dasjenige Reductionsproduct der letzteren, welches unter den beschriebenen Bedingungen erhalten wird, mittelst salpetriger Säure in ein Polyazoderivat verwandelt, letzteres mit (2 Mol.) α-Naphtylamin verbindet, die erhaltene (Di-) Amido(dis)azo-

verbindung von neuem der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft und das hieraus resultirende Diazoderivat mit (2 Mol.) α- oder β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Resorcin, Metaphenylendiamin oder Metatoluylendiamin verbindet.

Fügt man zu einer Lösung von 20 kg m-Nitrobenzolsulfosäure und 60 kg Aetznatron in 2000 l siedendem Wasser in kleinen Mengen 28,5 kg Zinkstaub, bez. soviel, bis die Anfangs braungefärbte Masse eben hell geworden ist, so erhält man die Hydrazobenzoldisulfosäure, welche sich durch einstündiges Kochen mit 140 kg Salzsäure 20° B. in die Benzidin-m-dislfs. umwandelt. Das gelöste Zink scheidet man durch genügenden Zusatz von calc. Soda aus, filtrirt, kühlt ab, fügt zur neutralen Lösung 21 kg Salzsäure und tetrazotirt durch Zusatz von ca. 16,5 kg Nitritlösung, 33 %. Das übrige Verfahren entspricht den Angaben des Patentanspruches.

{n = n . n . 1 . N'amin [azo-Benzidin-m-dislfs.-azo] n . 1 . N'amin . n = n} combinirt mit:

2 Mol. 1 . N'olsulfosäure	färbt Baumwolle im alkalischen oder Wolle im neutralen oder saurem Bade:	rothviolett
2 „ 2 . N'olsulfosäure		desgl.
2 „ 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs.		desgl.
2 „ Resorcin		desgl.
2 „ m-Phenylendiamin		dunkelviolett
2 „ m-Toluylendiamin		violett

II. Familie: {auxo. n (aa) auxo. n'} **Disazofarbstoffe III. Ord.** (I. 102).

Von den Combinationen dieser Familie werden praktisch eine ganze Reihe, zwar nicht als Selbstfarbstoffe, wohl aber auf der Faser erzeugt. Das geschieht mit fast allen diazotirbaren (aa) Disazofarbstoffen, die als Componenten 2 alkalisch gekuppelte Molecüle irgend welcher Amidonaphtolsulfosäuren enthalten. Vergl. n . NH_2 . OH . db. (aa) n . NH_2 . OH . db. und n . NH_2 . OH . db. (aa) n' . NH_2 . OH . db. Farbst., S. 461, bez. S. 543.

I. Gattung: b {auxo. n (aa) auxo. n} b . Disazofarbstoffe III. Ord. (I. 102).

I. Art: b . OH {auxo. n (aa) auxo. n} b . OH . Farbst., III. Ord. (I. 102).

Pat. 53 799, (By.): vergl. II. Gatt., I. Art, S. 577. — 59 523, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, indem man vorfärbt mit den Combinationen aus den Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin mit 2 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . db., dann die

gefärbte Faser mit sauren Nitritbädern behandelt, gut ausspült und endlich kuppelt mit Phenolen der Benzolreihe oder mit deren Sulfo- oder Carbonsäuren. — 69 155, (By.): desgleichen. Zum Vorfärben werden verwandt die Combinationen aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, -phenyltolyl, ditolyl, -monoalkyloxyphenyltolyl, -diphenoläther und 2 Mol. 1 . 2 . Amidon'oläther . 6 bez. 7 . slfs. oder 1 Mol. der genannten Componenten und 1 Mol. 1 . 8, 1 . 5, 2 . 7 . Amidon'ol, 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. Nach der weiteren Tetrazotirung wird gekuppelt mit Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolslfs., Kresolslfs., Resorcinslfs., Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure oder 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure. — 71 015, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen höherer Ordnungen auf der Faser.

Pat. 71 487, (C.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. in Mittelstellung enthalten. Vom 17. März 1891 ab; ausgelegt 15. Juni 1893; ertheilt 20. Sept. 1893.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1 \alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. H in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und analogen Körpern und 2 Mol. H-Säure einfach oder doppelt diazotirt und mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen der allgemeinen Formel:

R —n=n] (H-Säure) —n=n} R′
  —n=n]} (H-Säure) bez.

R < n=n] (H-Säure) —n=n} R′
    n=n] (H-Säure) —n=n} R′

combinirt werden.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die aus 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$-Amidon'ol-$\beta_2 \beta_3$-dislfs. H und 1 Mol. der Tetrazoderivate von Benzidin, Methylbenzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther, p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung gewonnenen Farbstoffe einfach oder doppelt diazotirt und mit 1 bez. 2 Mol. Phenol, Resorcin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, α- und β-Naphtylamin, α- und β-Naphtol, $\beta_1 \beta_3$-Naphtylaminslfs., $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolslfs. verbunden werden.

Die Diazotirung bez. Tetrazotirung der (b) oder (aa) Disazofarbstoffe, in denen sich zweimal die H-Säure als Component befindet, soll dadurch bewerkstelligt werden können, dass man ein bez. zwei Aequivalent Nitrit zur sauren Lösung hinzufügt, längere Zeit rühren lässt und dann wie gewöhnlich mit den bekannten Körpern kuppelt.

Praktisch ist das Verfahren von keiner Bedeutung, da derartige Combinationen in Substanz nicht gewonnen werden; dagegen werden dieselben

Verbindungen vielfach auf der Faser hergestellt, indem man mit den geeigneten Substanzen vorfärbt und verfährt wie beim Diaminschwarz B O, S. 464, angegeben worden ist. — Amer. Pat. 516 203; Engl. Pat. 6972/1891; Franz. Pat., vierter Zus. zu 201 770.

Pat. 75 762, (By.): vergl. S. 559. — 75 992, (C.): Erzeugung der durch das vorstehende Pat. 71 487 geschützten Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass die in alkalischer Lösung aus den Tetrazoderivaten von Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther und 2 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. H gebildeten (aa) Disazofarbstoffe aufgefärbt, dann mit salpetriger Säure behandelt und endlich mit Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren gekuppelt werden (S. 576). —

II. Art: b . NH_2 {auxo. n (aa) auxo. n} b . NH_2 . Farbst. III. Ord. (I. 103).

Pat. 53 799, (By.): vergl. II. Gatt., I. Art, Tabelle S. 578. — 59 523, (By.): vergl. I. Art, S. 575. — 69 155, (By.): vergl. I. Art, S. 579. Man legt zum Schluss zusammen mit: Anilin, Toluidin, Xylidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und deren Sulfosäuren. — 71 015; vergl. I. Art. — 71 487: vergl. I. Art, m-Phenylen-, m-Toluylendiamin. — 73 460, (C.): Tetrazotirbare auxo. n (aa) auxo. n . Disazofarbstoffe werden auf der Faser, nach der Behandlung mit Nitrit, zusammengelegt mit Amidodiphenylamin („Entwickler AD“, S. 408). — 75 762, (By.) vergl. S. 559. — 75 992, (C.): vergl. I. Art, Kuppelung mit Aminen der Benzolreihe oder mit deren Sulfosäuren. —

III. Art: b . NH_2 . OH {auxo. n (aa) auxo. n} b . NH_2 . OH . Farbst. III. Ord. I. 103).

Pat. 53 799, (By.): vergl. II. Gatt., I. Art, Tabelle S. 578. — 59 523, (By.): vergl. I. Art, S. 575. — 69 155, (By.): vergl. I. Art, S. 579. Farbst. dieser III. Art sind nur theoretisch im Patentanspruch enthalten, ihre Darstellung ist an praktisch durchgeführten Beispielen nicht erläutert. — 71 015: vergl. I. Art. —

II. Gattung: n {auxo. n (aa) auxo. n} n . Disazofarbstoffe III. Ord. (I. 103).

I. Art: n . OH {auxo. n (aa) auxo. n} n . OH . Farbst. III. Ord. (I. 103).

Pat. 53 799, (By.): Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Vom 1. April 1890 ab; ausgelegt 5. Mai 1890; ertheilt 27. Aug. 1890.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser durch aufeinanderfolgende Behandlungen von Baumwolle, welche mit Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diamidostilbens und der Amidonaphtolsulfosäure G vorgefärbt ist, mit schwach sauren Lösungen von Natriumnitrit und alkalischen bez. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen bez. deren Sulfo- oder Carbonsäuren.

Diaminschwarz RO (S. 463) diazotirt und combinirt mit folgenden Körpern	die Diazo-verbindung ist gefärbt	Farbe des combinirten Farbstoffes
Phenol	grünblau	bläulich-schwarz
Resorcin	stumpfgrün	grünschwarz
Salicylsäure	grünblau	blauschwarz
m-Phenylendiamin	stumpfgrau-grün	grünschwarz
α-Naphtol	röthlichblau	violett-schwarz
α_1 α_2-Naphtolmonosulfosäure (Piria)	blau	blauschwarz
α_1 α_3-Naphtolmonoslfs. (Clève-Laurent)	desgl.	desgl.
α_1 α_4-Naphtolmonoslfs. (Schöllkopf)	desgl.	desgl.
α-Naphtoldislfs. (Schöllkopf)	röthlichblau	röthlich-schwarz
α-Naphtoldislfs. (D. R. P. Nr. 45 776)	blau	blauschwarz
α-Naphtoldislfs. (D. R. P. Nr. 38 281)	desgl.	desgl.
β-Naphtol	grünblau	desgl.
β-Naphtol-α-monoslfs. (Bayer)	röthlichblau	röthlich-schwarz
β_1 β_3-Naphtolmonoslfs. (Schäffer)	blau	blauschwarz
β_1 β_4-Naphtolmonoslfs. F	grünblau	desgl.
β-Naphtoldislfs. R	desgl.	desgl.
β-Naphtoldislfs. G	röthlichblau	röthlich-schwarz
β-Naphtoldislfs. F	grünblan	blauschwarz
α-Naphtolcarbonsäure	desgl.	desgl.
α-Naphtolcarbonsulfosäure	rothblau	violett-schwarz
β-Naphtolcarbonsäure	grünblau	blauschwarz
β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzpunkt 216°)	desgl.	desgl.
β-Naphtolcarbonslfs. (aus der bei 216° schmelzenden Naphtolcarbonsäure)	desgl.	desgl.
α_1 α_4-Dioxynaphtalin	blau	desgl.
α_1 β_1-Dioxynaphtalin (β-Naphtohydrochinon)	rothblau	röthlich-schwarz
β-Dioxynaphtalin (aus Bayer'scher Säure)	röthlichblau	desgl.

Diaminschwarz R O (S. 463) diazotirt und combinirt mit folgenden Körpern	die Diazoverbindung ist gefärbt	Farbe des combinirten Farbstoffes
$\beta_1\,\beta_4$-Dioxynaphtalin	blau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonoslfs. (Schöllkopf)	rothblau	violettschwarz
Dioxynaphtalindislfs. (Schöllkopf)	desgl.	desgl.
Dioxynaphtalinmonoslfs. R	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonoslfs. G	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalinmonoslfs. F	grünblau	blauschwarz
Dioxynaphtalindislfs. (aus Naphtoltrisulfosäure)	grünblau	blauschwarz
α-Naphtylamin	stumpfrothblau	schwarz
α-Naphthionsäure	röthlichblau	schwarz
α-Naphtylaminmonoslfs. (Clève-Laurent)	desgl.	schwarz
α-Naphtylaminmonoslfs. (Schöllkopf)	blau	blauschwarz
β-Naphtylamin	rothblau	röthlichschwarz
β-Naphthionsäure (Brönner)	desgl.	desgl.
β-Naphtylaminslfs. F	grünblau	blauschwarz
Aethyl-β-naphtylaminmonoslfs. F	rothblau	röthlichschwarz
β-Naphtylamindislfs. R	desgl.	desgl.
β-Naphtylamindislfs. G	desgl.	desgl.
β-Naphtylamindislfs. F	blau	schwarz
$\beta_1\,\beta_4$-Amidonaphtol	desgl.	desgl.
$\alpha_1\,\beta_1$-Amidonaphtoläther	röthlichblau	röthlichschwarz
Amidonaphtolmonoslfs. G	grünblau	blauschwarz
Amidonaphtolmonoslfs. (aus sulfonirter Dahl'scher β-Naphtylaminmonoslfs.)	rothblau	violettschwarz

Pat. 58306, (C.): vergl. ((n) auxo. n) n . OH . sec. . Disazofbst. S. 378. Man kuppelt die Tetrazoverbindungen von Benzidin oder Tolidin in neutraler oder ganz schwach saurer Lösung mit 1.2. Amidonaphtoläthersulfosäuren. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Er löst sich alkalisch rothviolett, sauer blau und lässt sich durch längere Einwirkung von Nitrit bei niederer Temperatur in eine braune, schwer lösliche Tetrazoverbindung überführen. Legt man sie mit Naphtolsulfosäuren zusammen, so entstehen Farbstoffe, welche Wolle und Baumwolle dunkelgrün anfärben.

Pat. 59523, (By.): Neuerung in dem Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Vom 14. Mai 1891. Ausgelegt den 15. Juni 1891; ertheilt den 23. Sept. 1891.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man im Verfahren des Hauptpatentes (Nr. 53 799) an Stelle der Farbstoffe der Amidonaphtolslfs. G hier die einfachen oder gemischten Azofarbstoffe derjenigen Amidonaphtoldislfs. setzt, welche beim Verfahren der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrislfs. des Pat. 38 281 erhältlichen Naphtylamintrislfs. entsteht, und sonach die mit diesen Farbstoffen (aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins, Diphenetidins, Diamidostilbens, Monoäthoxydiphenyls, Monoäthoxyphenyltolyls) vorgefärbte Baumwolle nacheinander mit schwach sauren Lösungen von Nitriten und alkoholischen bez. essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren behandelt.

Die im Patentanspruch genannte Amidonaphtoldislfs., herstellbar aus der Naphtylamintrisulfosäure, ist identisch mit der II- oder 1.8. Amidon'ol. 3.6. dislfs. Die auf der Faser diazotirbaren Farbstoffe sind also die Diamin- oder Benzoblau-, sowie Diamin- und Benzoreinblaumarken; kuppelt man nach erfolgter Tetrazotirung mit Aminen und Phenolen, so gelangt man zu rein schwarzen, äusserst waschechten Tönen, die z. B. mit weissem Garn verflochten und bei 60° C. einer Walke unterzogen keine Spur von Farbstoff an die ungefärbte Baumwolle abgeben.

Man verfährt folgendermaassen: 10 kg Baumwolle, werden in einem Färbebade, welches 0,6 kg Diaminblau BB (S. 467) und 1 kg Kochsalz in 200 l Wasser enthalten, während 1 Stunde kochend ausgefärbt und gut gespült. Die blaugefärbte Baumwolle wird alsdann in eine Lösung von 0,2 kg Natriumnitrit in 200 l kaltem Wasser gebracht, welches mit 0,6 kg Salzsäure 20° B. angesäuert wurde. Die blaue Färbung schlägt dabei nach grünschwarz um. Ist die Tetrazotirung vollendet, so bringt man die gefärbte Waare nach gutem Spülen in eine wässrige Auflösung von 0,5 kg 2. Naphtolnatrium und zieht längere Zeit um. Man erhält so einen tiefschwarzen Farbenton, der sich gegen Wäsche als sehr widerstandsfähig erweist. Es ist anzunehmen, dass sich auf der Faser die Combination:

n.2.N'ol.OH {azo.auxo. n.1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs..OH [azo-Benzidinazo] auxo. n.1.8.Amidon'ol.3.6.disulfosäure.OH.azo} n.2.N'ol.OH

gebildet hat.

Pat. 69 155, (By.); vergl. I. Gatt., I. Art S. 576. Es wird zum Schluss gekuppelt mit 1. oder 2. Naphtol, 1.4., 1.5., 1.8., 2.6., 2.7., 2.8. Naphtolslfs., 1. Naphtol-δ- oder ε-dislfs., N'oldisulfosäure Pat. 38 281, 2. Naphtoldislfs. F, G oder R, 1. oder 2. Oxynaphtoësäure, 1.2., 1.5., 1.8., 2.6., 2.7., 1.6., 2.8., oder 1.8. Dioxynaphtalin, 1.8. Dioxy-

naphtalin . 4 . bez. 2 . 4 . oder 3 . 6 . slfs. oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure F, G oder R. — 71 487, (C.): vergl. I. Gatt., I. Art S. 576. — 75 762, (C.): vergl. S. 559. — 75 992, (C.): vergl. I. Gatt. I. Art. S. 577. — 79 563, (By.): n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . bez. 2 . 4 . dislfs. . $(OH)_2$ {azo-auxo. n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . oder 7 . slfs. . O . R [azo-Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] auxo. n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . oder 7 . slfs. . O . R-azo} n . 1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . bez. 2 . 4 . slfs. . $(OH)_2$. — 85 389, (By.): (aa) Disazofarbstoffe III. Ord. hergestellt mit Hülfe von 1 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. S. 562. — 88 595, (B.); vergl. I. Fam. II. Gatt. S. 571. — Patentanmeldung C 3949, (C.): vergl. Friedl. III. 686. —

II. Art: n . NH_2 {auxo. n (aa) auxo. n'} n . NH_2 . Farbst. III. Ord. (I. 103).

Pat. 53 799, (By.): vergl. I. Art S. 577. — 59 523, (By.): vergl. I. Fam. I. Art. Man combinirt endlich mit Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren (S. 579).

Pat. 67 261, (By.): Neuerung in dem Verfahren zur Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Zusatz zum Pat. 53 799. Vom 2. August 1890 ab. — Ausgelegt den 26. October 1893; ertheilt den 31. October 1894.

Patentansprüche: 1. Neuerung im Verfahren des Pat. 53 799 und ersten Zusatzes 59 523 zur Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser unter Verwendung von substantiven Azofarbstoffen aus Amidonaphtolslfs., darin bestehend, dass man an Stelle der in den genannten Patenten verwendeten Farbstoffen hier diejenigen einfachen bez. gemischten Polyazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von p-Diaminen und der Amidonaphtolmonoslfs. G. bez. der $\alpha_1 \alpha_4$-Amidonaphtol-β-dislfs. verwendet, in welche noch 1 oder 2 Mol. Naphtylamin bez. Naphtylaminderivate als Mittelglieder eingeschoben sind.

2. Ausführung des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung folgender p-Diamine:

Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidoalkyloxydiphenyl, Diamidoalkyloxydiphenyltolyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, Diamidostilbendislfs., p-Phenylendiamin (bez. unter Verwendung von Acetyl-p-phenylendiamin oder Nitranilin)

und der folgenden Mittelglieder:

α-Naphtylamin, α-Naphtylaminmonoslfs. 1.6 oder 1.7, Amidonaphtol, Amidonaphtolmono- oder -disulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther, α-Amido-β-naphtoläther-β-monosulfosäure, α-Amido-β-naphtoläther-δ-monosulfosr., α-Amido-

β-**naphtoxylessigsäure**, *α*-**Amido**-*β*-**naphtoxylessigsulfosäure.**

Besondere Neuerungen in dem Verfahren zum Diazotiren und Combiniren geeigneter Färbungen enthält vorstehendes Patent nicht. Sein Anspruch ist vielmehr nur aus dem Grunde in extenso mitgetheilt worden, weil er eine so ganz hervorragende Menge von Substanzen unter Schutz gestellt hat, wie nur noch wenige andere Deutsche Patente, und weil eine ganze Reihe von Behauptungen einer recht gründlichen Revision bedürfen. Jedenfalls haben hierdurch die Farbenfabriken zunächst auf die meisten höheren Ordnungen complicirterer Combinationen ihre Hand gelegt; ob sie alles zu halten im Stande sind, dürfte vom patentrechtlichen Standpunkte aus füglich bezweifelt werden.

Pat. 69 155, (By.): Man combinirt die tetrazotirten (aa) Disazofarbstoffe mit 2 Mol. 1 . Naphtylamin, 1 . 5 ., 1 . 3 ., 1 . 6 ., 1 . 7 . Naphtylaminmonoslfs., Aethyl . 2 . naphtylamin . 7 . slfs., Phenyl- und Tolyl . 2 . naphtylaminslfsrn. — 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser. — 71 487, (C.): vergl. II. Fam. I. Gatt. I. Art, S. 576. — 75 762, (C.): s. S. 559. — 75 992, (C.): vergl. I. Gatt. I. Art, S. 577. Man legt zuletzt zusammen mit Naphtylaminen oder deren Sulfosäuren.

III. Art: n . NH_2 . OH {auxo. n (aa) auxo. n} n . NH_2 . OH . Farbst. III. Ord. (I. 103).

Pat. 53 799, (By.): vergl. I. Art, S. 577. — 59 523, (By.): vergl. I. Gatt. I. Art, S. 579. — 67261, (By.): vergl. II. Art, S. 581. — 69 155, (By.): vergl. I. Gatt. I. Art, S. 581. Man legt die tetrazotirten (aa) Disazofarbstoffe zusammen mit 1 . 8 ., 2 . 5 ., 2 . 7 . Amidonaphtol, 1 . 2 . Amidonaphtoläther, 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. oder 1 . 8 . Amidonaphtolsulfosäuren. — 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser. — 92 469, (By.): auxo. n . 2 . 5 . Amidonaphtol . 7 . slfs. . NH_2 . OH . db. {azo . auxo. n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . O . R . db. [azo-Benzidin-azo] auxo. n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . O . R . db. . azo} auxo. n . 1 . 5 . Amidonaphtol . 7 . slfs. . NH_2 . OH . db. (S. 574).

II. Unterordnung: unsymm.* (aa) *Disazofarbstoffe III. Ord. (der Diphenylreihe).
(I. 90, 103.)

Hierher gehören nur Pat. 67 261, (By.): vergl. II. Art, S. 581. — und Pat. 71 015, (By.): Neuerung in dem V. z. D. schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser. Zusatz zu Pat. 53 799.

II. Hauptordnung: (a.m.a) Disazofarbstoffe (der Pseudodiphenylreihe). (I. 88, 104.)

I. Ord.: (a.m.a) Disazofarbstoffe I. Ord. (der Pseudodiphenylreihe). (I. 104, 105.)

I. Familie: ungemischte (a.m.a) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 105, 106).

Eine technische Bedeutung hat die Familie der ungemischten (a.m.a) Disazofarbstoffe erlangt durch Verwendung der von Bender erfundenen Diamidostilbendisulfosäure, die man erhält, wenn man Azoxystilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure (s. Pat. 38 735) in alkal. Lösung reducirt. Die mit ihrer Hülfe hergestellten Disazofarbstoffe haben, wie diejenigen der Diphenylreihe, die werthvolle Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle seifenecht anzufärben und werden auch wohl in der Seidenfärberei verwandt, wenn es sich um die Herstellung nicht lichtechter Nüancen handelt.

I. Gattung: b (a.m.a) b.Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 105, 106).

Als gewerblich verwerthbare Farbstoffe dieser Gattung sind zu nennen: Brillantgelb, Chrysophenin, Hessischgelb, Baumwollgelb und Polychromin, von denen das Hessischgelb und Baumwollgelb ihrer Lichtechtheit wegen die ausgedehnteste Anwendung finden.

I. Art: b.OH (a.m.a) b.OH.Farbst. I. Ord. (I. 106).

Pat. 30 598, (M.): Ueberführung der Combinationen aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung von Diamidooxysulfobenzid und -toluid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther, ferner Dichlor-, Dibrom-, Dijoddiamidooxysulfobenzid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther und 2 Mol. Resorcin in ihre Bisulfitverbindungen nach dem Verfahren des Hauptpat. 29 067.

Pat. 38 735, (L.): Verfahren zur Ueberführung der Paranitrotoluolsulfosäure in eine condensirte Amidosulfosäure und zur Darstellung von Azofarbstoffen aus derselben. Vom 20. Jan. 1886.

Patentansprüche: 1. Die Ueberführung der Paranitrotoluol-o-sulfosäure in eine neue Amidosulfosäure durch Behandeln mit Natron- oder Kalilauge und Reduction des gebildeten Condensationsproductes in saurer oder alkalischer Lösung.

2. Die Darstellung von Farbstoffen durch Diazotirung der neuen Amidosulfosäure und Combination des Diazokörpers, mit

a) 1. und 2. Naphtylamin und deren Sulfosäuren,

b) Anilin und Toluidin, Diphenylamin, Phenylendiamin, Phenol, Phenolsulfosäure, Oxybenzoësäure, Resorcin,

c) 1. und 2. Naphtol und deren Sulfosäuren, Oxynaphtoësäuren.

Als erstes Einwirkungsproduct von Natronlauge auf paranitrotoluol-o-sulfosaures Natron entsteht ein gelber Farbstoff,

das Curcumin S: (A.), (By.), (L.), (S. B.) oder Sonnengelb: (G.). Es ist das Natriumsalz der Azoxystilbendisulfosäure:

$$\begin{array}{l} CH - C_6H_3(SO_3Na).N \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \; \rangle O \\ CH - C_6H_3(SO_3Na).N \end{array}$$

Man erhält es, wenn man 50 kg p-nitrotoluolsulfosaures Natron in 700 l Wasser löst, 30 kg Natronlauge 40° B. hinzugiebt, erwärmt und kräftig rührt. Dabei geht die Farbe von Safraninroth in intensives Gelbroth über, ein Zeichen, dass die Bildung des Azoxykörpers stattgefunden hat, den man nun mit Kochsalz ausfällen kann. Getrocknet ist Curcumin ein rothbraunes, in Wasser rothgelb lösliches Pulver. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen braungelben, Alkali einen orangefarbenen Niederschlag. Es färbt Baumwolle im Salzbade, Wolle und Seide im sauren Bade goldgelb. — Sch.-Jul. III. 10; Lehne Nr. 6; Handb. 612; Schultz & Bender: Ber. 19, 3234; Walter: Bullet. de Mulh. 1887, 99; Friedl. I. 511; Schultz, Chem. II. 2, 64; Hummel-Kn. 314; Nietzki II. 74; Lefèvre 21; Amer. Pat. 360 553; Engl. Pat. 4386/86; Franz. Pat. 175 630.

Scheidet man das Curcumin S aus der alkalischen Lösung nicht aus, sondern versetzt die Flüssigkeit mit Zinkstaub und kocht, bis die Farbe fast verschwunden ist, filtrirt und säuert an, so scheidet sich die Diamidostilbendisulfosäure: $NH_2.(SO_3H).C_6H_3.CH = CH.C_6H_3.(SO_3H).NH_2$ ab. Man kann sie durch Lösen in Soda und Wiederfällen reinigen und erhält sie so als ein gelbliches, in Wasser vollkommen unlösliches Pulver. Diese Diamidosäure ist ähnlich wie die (aa) Diamine für die Fabrikation von Farbstoffen von allergrösster Wichtigkeit, da ihre Tetrazoverbindung sich leicht mit 2 Mol. irgend welcher Componenten zu werthvollen, ungemischten, substantiven Baumwollfarbstoffen zusammenlegen lässt. Wendet man bei der Combination zunächst nur ein Molecül an, so entstehen Zwischenkörper, die mit noch einem Molecül eines anderen Componenten gekuppelt, gemischte, substantive (a.m.a) Disazofarbstoffe liefern.

Die Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure wird dargestellt, indem man 20 kg ihres Natronsalzes in 200 l Wasser löst, 25 kg Salzsäure, verdünnt mit 175 l Wasser, durch eine Brausevorrichtung unter gutem Rühren einlaufen lässt und nun mit etwa 7 kg Nitrit in 20 %iger

Lösung diazotirt. Kommt es darauf an, dass kein Nitritüberschuss vorhanden sei, so muss man das Ende der Tetrazotirung mit Jodstärkepapier ermitteln; ist ein solcher nachweisbar, so fügt man langsam und in kleinen Portionen eine Lösung von diamidostilbendisulfosaurem Natron hinzu, bis die Nitritreaction eben verschwinden will.

Mit Hülfe dieser Tetrazoverbindung: [n = n. Diamidostilbendisulfosäure. n = n] und den geeigneten Componenten werden eine ganze Reihe von hervorragenden Handelsmarken hergestellt, unter denen die sog. Hessischfarben den breitesten Raum einnehmen. Die wichtigsten sind:

Brillantgelb, Chrysophenin, Hessischgelb, Hessischpurpur B, D und N, Hessisch-Brillantpurpur und Hessischviolett.

Brillantgelb (Jaune brillant): (A.), (By.), (L.), (S. B.), ist das Natronsalz der Combination: b. pr. Phenol. OH [azo-Diamidostilbendisulfosäure-azo] b. pr. Phenol. OH. Es wurde 1886 von Bender dargestellt. Man combinirt die wie oben aus 20 kg diamidostilbendisulfosaurem Natron gewonnene Tetrazolösung in sodaalkalischer Lösung mit 9,5 kg Phenol, lässt 12 Stunden lang rühren, erwärmt und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Es färbt Baumwolle im Seifenbade schön gelb; Halbseide wird unter Zusatz von Glaubersalz bei 60—80° ausgefärbt, die Färbung durch verdünnte Essigsäure avivirt. Br. ist gut lichtecht, wird aber durch Alkalien roth. Es ist ein gelbbraunes, in Wasser orangefarben lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge erzeugt eine gelbrothe Färbung. In Schwefelsäure löst es sich violett, beim Verdünnen scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. — Sch.-Jul. III. 250; Lehne Nr. 120; Handb. 611; Schultz, Chem. II. 2, 276; Lefèvre 371; Friedl. I. 511.

Hessischgelb: (A.), (By.), (L.), ist das Natronsalz der von Bender 1886 erfundenen Combination: b. Salicylsäure. OH [azo-Diamidostilbendisulfosäure-azo] b. Salicylsäure. OH. Die Kuppelung wird nach der schon mehrfach beschriebenen Methode (siehe S. 410) vorgenommen. Baumwolle und Leinen werden unter Zusatz von Kochsalz und Essigsäure bei 80—90° C. in Holzbottichen ausgefärbt. Die Färbungen zeigen nicht die vorzügliche Lichtechtheit, wie man sie sonst bei Salicylsäurecombinationen zu finden gewohnt ist. H. ist ein bräunlich gelbes, in Wasser ebenso lösliches Pulver. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag, Natronlauge macht sie kirschroth. Aus der rothvioletten, conc. schwefelsauren Lösung erzeugt Wasserzusatz eine schwarze Fällung. — Sch.-Jul. III. 252; Lehne Nr. 125; Handb. 611; Schultz, Chem. II. 2, 277; Friedl. I. 511; Lefèvre 371.

Pat. 39 756, (A.): Diamidostilben und -fluoren ($NH_2 . C_6H_4 . CH = CH . C_6H_4 . NH_2$ und $NH_2 . C_6H_3 \underset{CH_2}{\frown} C_6H_3 . NH_2$) werden in ihre Tetrazoverbindungen übergeführt, und diese gekuppelt mit 2 Mol. Carbolsäure, Kresol, Resorcin oder Salicylsäure. — 39 958: H. Wichelhaus in Berlin stellt Disazofarbstoffe dar aus dem in den Berichten der D. chem. Ges. 1886, S. 110 beschriebenen Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren, indem er diese Substanzen tetrazotirt und zusammenlegt mit je 2 Mol. Phenol oder Resorcin.

Pat. 42 466, (L.): Verf. zur Ueberführung gewisser nach Pat. 38 735 erhältlicher Farbstoffe in gegen Alkalien beständige Farbstoffe. Zweiter Zus. z. Pat. 38 735 (S. 583). Vom 15. Nov. 1886.

Patentanspruch: Verf. zur Ueberführung von Farbstoffen, welchen die Eigenschaft zukommt, bei der Behandlung mit Alkalien einen Farbenumschlag zu zeigen, in echte, welche diese Eigenschaft nicht mehr besitzen, angewandt auf die Combinationen von Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol oder Kresol, indem man sie alkylirt.

C h r y s o p h e n i n ist das Monoäthylirungsproduct des vorstehend beschriebenen Brillantgelb. Ihm kommt die Constitution

b.pr. Phenol . OH [azo-Diamidostilbendisulfosäure-azo] b. Phenetol . O . C_2H_5

zu. Darstellung: 6 kg Brillantgelb werden mit 30 l Wasser und 2,5 kg Bromäthyl (deren Menge sehr wahrscheinlich fast um die Hälfte verringert werden kann) in eisernen Autoclaven 8 Stunden auf 70—80° C. erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirt man den äthylirten Farbstoff ab und reinigt ihn durch Waschen mit alkalischem, verdünntem Salzwasser. Die Aethylirung lässt sich auch mittelst äthylschwefelsaurem Natron in alkoholischer Lösung bei 140—150° C. bewirken. Reducirt man das Chrysophenin mittelst Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man neben Diamidostilbendisulfosäure p-Amidophenol und p-Amidophenetol. Der Farbstoff kommt als orangegelbes, in heissem Wasser gut lösliches Pulver in den Handel. Salzsäure fällt aus seiner wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, conc. Natronlauge orange Flocken. In conc. Schwefelsäure löst es sich rothviolett, beim Verdünnen entsteht ein blauer Niederschlag. Chrysophenin färbt Baumwolle und Leinen unter Kochsalzzusatz sehr schön gelb an. Die Färbungen lassen sich gut ätzen. Es wird ausserdem zum Drucken von Wolle und Halbwolle und zum Färben von Wolle, Halbwolle und Halbseide benutzt. Die Färbungen sind sehr beständig gegen Licht und Chlor. — Sch.-Jul. III. 251; Lehne Nr. 127; Handb. 611; Meyer & Schäffer,

Ber. 27, 3357; Schultz, Chem. II. 2, 277; Hummel-Kn. 314; Lefèvre 371, 416, 480, 481, 1529; Engl. Pat. 4243/1886.

Pat. 44 045: Alcide François Poirrier und Daniel August Rosenstiehl in Paris erhalten Diamidoazoxybenzol bez. -toluol aus m-Nitranilin bez. aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch alkalische Reduction mittelst Zinkstaub. Diese Basen lassen sich tetrazotiren und zusammenlegen mit je 2 Mol. Phenol oder Resorcin, Combinationen, die ihrer Schwerlöslichkeit und Unechtheit wegen ohne jegliche technische Bedeutung geblieben sind. — 44 554: Dieselben. Darstellung von Farbstoffen aus Diamidoazoxyxylol. — 45 371, (K.): 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidotolans: $NH_2 . C_6H_4 . C \equiv C . C_6H_4 . NH_2$ wird vereinigt in sodaätzalkalischer Lösung mit 2 Mol. Salicylsäure.

Pat. 46 737, (B.): V. z. D. von Disazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen. Vom 31. Aug. 1888; ausgelegt 18. Oct. 1888; ertheilt 6. Febr. 1889.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Mol. p-Amidobenzolazosalicylsäure bez. Amidobenzolazokresotinsäure mittelst Phosgens.

2. V. z. D. von Baumwolle ohne Beizen gelb färbenden Disazofarbstoffen (Azoderivaten des symmetrischen Diphenylthioharnstoffes) durch paarweise Combination von je 2 Mol. der im Anspruch 1 genannten Amidoazoverbindungen mittelst Thiophosgens bez. Schwefelkohlenstoffes.

Baumwollgelb G: (B.) ist das Natronsalz der von C. L. Müller 1888 hergestellten Combination: { b. Salicylsäure. OH [azo-act. b. p-Ph'endiamin. NH_2] } Phosgen { [NH_2. act. b. p-Ph'endiamin-azo] b. Salicylsäure. OH } oder: b. Salicylsäure. OH [azo-act. b. p-Ph'endiamin. NH. CO. NH. act. b. p-Ph'endiamin-azo] b. Salicylsäure. OH. — 10 kg fein gepulvertes Acet-p-phenylendiamin werden nach dem Verfahren des Pat. 42 011, S. 394, diazotirt. Die Diazolösung trägt man ein in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure, 30 kg calc. Soda, 200 l Wasser und 100 kg Eis. Der nach 24stündigem, ruhigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azokörper wird filtrirt und gut abgepresst. Zur Abspaltung der Acetgruppe wird der Presskuchen in 200 kg Schwefelsäure eingetragen, und die Mischung im Wasserbade erwärmt. Nach 4 Stunden ist die Verseifung beendet. Man lässt dann die schwefelsaure Lösung langsam in kaltes Wasser einfliessen, filtrirt den braunen, fein krystallinischen Farbstoff: [act. b. p-Ph'endiamin-azo] b. Salicylsäure. OH ab, schlämmt ihn in einem grossen, ausgebleiten Rührkessel mit 500 l Wasser und 300 kg Eis auf und führt ihn durch

Alkalizusatz in sein Natronsalz über. In diese Mischung leitet man unter Rühren so lange Phosgen ein, bis sie sauer reagirt. Die ausgeschiedene (a . m . a) Farbstoffsäure wird filtrirt, gepresst, mit der nöthigen Menge calc. Soda gemischt und bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Man erhält so ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade unter Zusatz von phosphorsaurem Natron schön gelb färbt. Kupferne Färbekessel sind zu vermeiden. Die Färbungen zeigen einen hervorragenden Grad von Lichtechtheit. In seiner wässrigen Lösung erzeugt Salzsäure eine braune Fällung, Natronlauge macht sie etwas mehr orange. In Schwefelsäure löst sich B. orangefarben, Verdünnung ruft blauvioletten Niederschlag hervor. — Sch.-Jul. III. 168; Lehne Nr. 115; Handb. 610; Friedl. II. 452; Hummel-Kn. 314; Lefèvre 363; Amer. Pat. 430 535; Engl. Pat. 15 258/1888.

Behandelt man [act. b . p-Ph'endiamin-azo] b . Salicylsäure . OH mit Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff, so entsteht ein Thioharnstoffderivat, dessen Färbeeigenschaften denen des Baumwollgelb G sehr ähnlich sind.

Pat. 47 301, (I.): Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Farbstoffen dient der Aethylenäther des p-Amidophenols, erhalten durch Reduction des p-Nitrophenoläthylenäthers: $NH_2 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH_2 . O . C_6H_4 . NH_2$. Zur Darstellung der Tetrazoverbindung werden 10 kg des salzsauren p-Diamido-p-diphenoläthylenäthers in 7,5 kg conc. Salzsäure und 200 l Wasser gelöst, die Lösung durch Eis unter 5° C. abgekühlt und durch Zusatz einer conc. Lösung von etwa 4,6—4,7 kg Natriumnitrit tetrazotirt. Lässt man die Flüssigkeit, welche einen eben nachweisbaren Ueberschuss von salpetriger Säure besitzen soll, langsam einlaufen in eine kaltgehaltene Lösung von 8,6 kg Salicylsäure und 10 kg Natronlauge, 33 %, in 300 l Wasser, so scheidet sich nach mehrstündigem Rühren der (a . m . a) Disazofarbstoff grünlichgelb ab. Er färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade schwefelgelb. Aehnliche Nüancen erhält man bei Anwendung der Kresolcarbonsäuren anstatt der Salicylsäure.

Pat. 47 902, (B.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Diamidodiphenylharnstoff. Vom 13. Jan. 1889; ausgelegt 14. Febr. 1889; ertheilt 29. Mai 1889.

Patentanspruch: V. z. D. eines gelben, Baumwolle ohne Beize färbenden Disazofarbstoffes, bestehend in der Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffs (1 Mol.) mit Salicylsäure (2 Mol.).

Die Combination: b . Salicylsäure . OH [azo-Diamidodiphenylharnstoff-azo] b . Salicylsäure . OH ist identisch mit Baumwollgelb: Zu einer Mischung von 10 kg Diamidodiphenylharnstoff, 30 kg Salzsäure (20° B.),

100 kg Wasser und 200 kg Eis werden 7 kg Nitrit, in 30 kg Wasser gelöst, hinzugegeben. Die Tetrazoverbindung: Cl [n = n . Diamidodiphenylharnstoff . n = n] Cl scheidet sich zum Theil aus. Nach 5stündigem Rühren combinirt man mit 13 kg Salicylsäure in 100 kg Wasser und 25 kg Natronlauge (40° B.) unter Zusatz von 100 kg Eis. Die Farbstoffbildung ist erst nach 3tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. — Da diese Darstellungsmethode nach keiner Richtung hin technische Vortheile bietet gegenüber der bei Pat. 46 737 angegebenen (aus [act. b . p-Phenylendiamin-azo] b . Salicylsäure . OH), so wird nach ihr im Grossen nicht gearbeitet.

Pat. 54 921, Remy, Ehrhardt & Co., in Neuwied-Weissenthurm. V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan. Vom 13. August 1889; ausgelegt 24. Juli 1890; ertheilt 19. November 1890.

Patentanspruch: V. z. D. von Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man das aus Pat. 50 486 bekannte Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans disazotirt und mit folgenden Verbindungen combinirt:

				Baumwollfärbung
1)	Mit	2 Mol.	Sulfanilsäure	gelb
2)	„	2 „	Salicylsäure	gelborange
3)	„	1 „	Sulfanilsäure und 1 Mol. Salicylsäure .	gelb
4)	„	2 „	Naphthionsäure	dunkelroth
5)	„	2 „	β-Naphtylaminslfs. (Brönner) . . .	scharlachroth
6)	„	2 „	β-Naphtolmonoslfs. (Bayer)	roth
7)	„	1 „	Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtol .	gelbbraun
8)	„	2 „	Sulfanilsäureazoresorcin	gelbbraun
9)	„	1 „	β-Naphtoldislfs. R und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure	lichtbraun

Die Diamidobase gewinnt man nach folgender Methode:

3 Theile Benzanilid werden mit 1 Theil Schwefel mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und alsdann direct destillirt. Zur Entfernung kleiner Mengen Benzanilid löst man in conc. Salzsäure und fällt das Benzenylamidophenylmercaptan (Benzenylamidothiophenol): $C_6H_5 . C \genfrac{}{}{0pt}{}{= N -}{- S -} C_6H_4$ mit Alkali aus (Ber. 13, 1223). Dann löst man 1 Theil desselben in 5 Theilen Schwefelsäure, 66° B., und lässt bei einer 50—60° C. nicht überschreitenden Temperatur 1,4 Theile Salpetersäure, 46 % HNO_3, unter kräftigem Rühren einlaufen. Nach beendeter Nitrirung giesst man in

Wasser und filtrirt die sich ausscheidenden Dinitroverbindungen ab. 1 Theil Dinitrobenzenylamidophenylmercaptan und 2,4 Theile Zinn werden dann mit 6—7 Theilen Salzsäure, 20^0 B., übergossen und bis zur Auflösung der Dinitroverbindung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich die Zinndoppelsalze ab, aus denen man mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt und die Base durch Natriumacetat ausfällt. 2,5 kg des Gemenges werden zur Ueberführung in ihre Tetrazoverbindungen in 200 l Wasser unter Zusatz von 5 kg Salzsäure gelöst und mit einer 25 $^0/_0$igen Lösung von ca. 1,5 kg Nitrit versetzt. Diese Tetrazolösung lässt sich leicht mit geeigneten Componenten zu ungemischten oder gemischten (a. m. a) Disazofarbstoffen kuppeln; eine technische Bedeutung haben sie bis jetzt nicht erlangt.

Pat. 58 160: Soc. anonyme des Matières colorantes etc. Darstellung gelber Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle licht- und seifenecht färben. Sie leiten sich ab von Diamidoazoxyverbindungen und werden auf folgende leicht zu verallgemeinernde Weise gewonnen: 13,8 kg m-Nitranilin werden nach bekannter Methode bei Gegenwart von 35,5 kg gewöhnlicher, käuflicher Salzsäure diazotirt und gekuppelt mit 13,8 kg Salicylsäure. Nach Beendigung der Farbstoffbildung fügt man 264 l Natronlauge, 40^0 B. und dann eine Lösung von 16 kg Traubenzucker von 80 $^0/_0$ Reingehalt hinzu und erwärmt nun so lange auf 40—60^0 C., bis eine herausgenommene Probe ungebeizte Wolle im sauren Bade nicht mehr anfärbt. Dieser Punkt wird in 4—8 Stunden erreicht. Durch Ansäuern fällt man den Farbstoff aus. Nach der Filtration löst man ihn mit Hülfe von 28 l Natronlauge, fällt ihn durch Kochsalz aus und verwendet ihn am besten in Pastenform. An Stelle von Salicylsäure kann man auch die äquivalente Menge m- oder o-Kresotinsäure anwenden. — 61 826, (M.): 1 Mol. von Tetrazosulfobenzid, -diäthoxysulfobenzid oder -dimethoxysulfobenzid wird gekuppelt mit 2 Mol. Salicylsäure oder Tetrazosulfobenzid mit 2 Mol. o-Kresotinsäure oder m-Kresotinsäure. — 68 237, (M.): Darstellung von substantiven Farbstoffen aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol

NH_2 — C_6H_3 — NH — C — C_6H_4 — NH_2,
(mit N = C-Bindung zwischen C_6H_3 und C)

indem man seine Tetrazoverbindung mit Phenol, Resorcin, Salicylsäure, o- oder m-Kresotinsäure kuppelt. — 70 983, (M.): Ganz ähnlich dem Vorhergehenden, nur wird nicht das m-p-Diamido-, sondern das p-Diamidobenzimidazol angewandt.

Pat. 79 206, (A.): V. z. D. von Disazofarbstoffen aus Benzodithiotoluidin; 11. Mai 1894; 10. Jan. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. direct färbender Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins combinirt

a) mit 2 Mol. eines und desselben Componenten (Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren),

b) mit 2 Mol. unter einander verschiedener Componenten.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins combinirt

a) mit 2 Mol. β_1-Naphtol-α_4-monosulfosäure, Salicylsäure, Naphthionsäure, α-Naphtoldisulfosäure ε und γ-Amidonaphtolmonosulfosäure,

b) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

Gegenüber den entsprechenden (aa) Disazofarbstoffen zeigen die Combinationsproducte des Benzodithiotoluidins verschiedene, wesentliche Unterschiede. Ihre Nüance ist durchweg gelber bez. röther. Während z. B. aus Benzidin und Naphtolsulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe erhalten werden, rothe dagegen nur unter Anwendung von Naphtylaminsulfosäuren, liefert die Thiobase auch mit Naphtolsulfosäuren rothe Farbstoffe, die sich durch Säureechtheit auszeichnen. Dazu kommt die im Allgemeinen bessere Löslichkeit der Combinationsproducte, wie etwa der Verbindung mit zwei Molecülen Salicylsäure, was gegenüber dem entsprechenden Benzidinderivat, dem Chrysamin, als ganz wesentlicher Vorzug angesehen werden muss.

Ungemischte und gemischte (a . m . a) Disazofarbstoffe dieser Diamidobase werden nach bekannten Methoden hergestellt.

b . Salicylsäure . OH [azo-Benzodithiotoluidin-azo] b . Salicylsäure . OH: gelb;

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzodithiotoluidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.: scharlach;

n . 1 . N'oldislfs. ε . OH [azo-Benzodithiotoluidin-azo] n . 1 . N'oldislfs. ε . OH: violett;

b . Salicylsäure . OH [azo-Benzodithiotoluidin-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH: roth;

b . Salicylsäure . OH [azo-Benzodithiotoluidin-azo] auxo. n . γ-Säure . OH . NH_2 . db: schmutzigroth;

auxo. n . γ-Säure . NH_2 . OH . db. [azo-Benzodithiotoluidin-azo] auxo. n . γ-Säure . OH . NH_2 . db.: graubraun.

Pat. 79 207, (A.): ähnlich dem Vorhergehenden, nur wendet man hier die Tetrazoverbindung der Benzothiotoluidinsulfosäure an und kuppelt sie mit 2 Mol. eines Phenols oder mit der entsprechenden Menge seiner Sulfo- oder Carbonsäuren. — 79 425 (A.); vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 45. —

Pat. 86 450 (M.): V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Disazofarbstoffen ans Diamidophenylazimidazol. — 14. April 1895; 22. April 1896.

Patent-Anspruch: 1. V. z. D. v. einfachen und gemischten Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen unter Verwendung von Diamidophenylazimidobenzol, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung desselben

a) mit 2 gleichen Molecülen derselben Componente (Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren, Amidonaphtolsulfosäuren u. s. w.),

b) mit 2 untereinander verschiedenen Molecülen obiger Componenten verbindet.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Diamidophenylazimidobenzols combinirt:

a) mit 2 Mol. Resorcin (gelb), m-Toluylendiaminsulfosäure (gelbes Orange), Naphthionsäure (gelbroth), β-Naphtylaminsulfosäure F (orange), β-Naphtylaminsulfosäure Brönner (gelbstichiges Orange), α_1-Naphtol-α_3-sulfosäure Névile & Winther (blauroth), β-Naphtolsulfosäure Schäffer (orange), Salicylsäure (gelb), o-Kresotinsäure (gelb), Dioxynaphtoësulfosäure (Patent No. 67 000) (bordeauxbraun), Amidonaphtolsulfosäure (rothbraun), γ-Amidonaphtoldisulfosäure H (violettbraun),

b) mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Resorcin (röthlich-orange), Toluylendiaminsulfosäure (röthlich-orange), α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure Névile & Winther (blauroth), β-Naphtylamin-disulfosäure R (orange) oder Salicylsäure (reines Orange),

c) mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ und 1 Mol. Salicylsäure (roth) bez. β-Naphtylaminsulfosäure Brönner (braun),

d) mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H und 1 Mol. m-Phenylendiamin (braun) bez. Salicylsäure (violett) oder Phenol (violett).

In den Patentschriften Nr. 68 237 und 70 983 sind zweifach amidirte Anhydrobasen der Benzolreihe, Diamidophenylbenzimidazol, zur Darstellung von direkt ziehenden Baumwollazofarbstoffen benutzt worden. Die werthvollen Eigenschaften jener Färbstoffe erfahren eine Vermehrung, wenn man als Ausgangsmaterial das p-Diamidophenylazimidobenzol nimmt:

$NH_2-C_6H_3(-NH-C=N-)-C_6H_4-NH_2$ (ring structure)

p-Diamidophenylbenzimidazol.

$NH_2-C_6H_3(-N-N=N-)-C_6H_4-NH_2$ (ring structure)

p-Diamidophenylazimidazol.

Zur Darstellung des letzteren geht man vom unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin aus (Chem. Ber. 3, 128; Willgerodt, Ber. 9, 977). Die der Imidogruppe benachbarte Nitrogruppe lässt sich durch alkalische Reduction leicht in die Amidogruppe überführen, wobei ein Nitroamidodiphenylamin vom Sp. 116 entsteht. Lässt man auf die Salze dieser Base salpetrige Säure einwirken, so erhält man glatt ein Nitrophenylazimidobenzol vom Sp. 167.

$$NO_2-C_6H_3(NH_2)-NH-C_6H_5 + HNO_2 = NO_2-C_6H_3(-N-N=N-)-C_6H_5 + 2H_2O.$$

Löst man es in Schwefelsäure, so kann man es durch die berechnete Menge Salpetersäure leicht weiter nitriren und aus dem Dinitroproduct den Diamidokörper vom Sp. 153° C. erhalten.

Das Diamidophenylazimidobenzol lässt sich leicht in eine sehr lösliche Tetrazoverbindung verwandeln. Sie ist befähigt, in *saurer* Lösung mit den üblichen Componenten Zwischenkörper zu bilden, die dann weiter zu ungemischten oder gemischten (a. m. a.) Disazofarbstoffen verarbeitet werden können. Die mit gewissen Amidonaphtolsulfosäuren hergestellten Farbstoffe lassen sich auf der Faser, nach dem Diazotiren, mit Aminen und Phenolen zu fast absolut walkechten Nüancen entwickeln.

Im Allgemeinen haben die Farbstoffe des Diamidophenylbenzimidazols grosse Aehnlichkeit mit denen aus der Amidazolbase; sie theilen mit ihnen die leichte Löslichkeit in Wasser, die Echtheit gegen die Wirkungen des Lichtes und der Seife und die geringe Säureempfindlichkeit. Sie übertreffen sie aber in der Reinheit und Ausgiebigkeit der Färbungen und in der Affinität zur Faser, da die Färbebäder fast vollkommen erschöpft werden. Ueberdies haben sie die werthvolle Eigenschaft, gemischte Gewebe, wie *Halbwolle* und *Halbseide*, sehr gleichmässig anzufärben.

Die im Patentanspruch genannten Combinationen sind in Substanz hergestellt und in der Patentschrift genauer charakterisirt worden. Die den Componenten in Klammern beigesetzten Farbnüancen sind diejenigen, welche die betreffenden Combinationen auf der Baumwollfaser erzeugen.

Pat. 90357, (J.): p-Diazoaldehyde werden zusammengelegt mit Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure u. s. w.; vergl. Tabelle der gleichen Pat. bei den

n. OH. (a. m. a.) n. OH. Fbst. S. 601. — Patentanmeldung: H. 11 753 (versagt.): Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul. Tetrazostilbendisulfosäure wird gekuppelt mit 2 Mol. Salicyl-, o-, m- oder p-Kresotinsäureamid, -anilid oder -naphtalid. —

II. Art. b . NH_2 (a. m. a.) b . NH_2 . Farbst. (I. 106). —

Pat. 38 735, (L.): Ueberführung der p-Nitrotoluolsulfosäure in Diamidostilbendisulfosäure, Tetrazotirung und Kuppelung mit je 2 Mol. Anilin, Toluidin, Methyl- und Dimethylanilin, Diphenylamin und Phenylendiamin. Vergl. I. Art. S. 583. — 39 756, (A.): Diamidostilben und -fluoren werden tetrazotirt, und die entstandenen Tetrazoverbindungen gekuppelt mit je 2 Mol. Anilin, Toluidin, Xylidin, Dimethylanilin, Diaethylanilin, Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure oder Xylidinsulfosäure. — 39 958, H. Wichelhaus in Berlin: Diamidodiphenylenketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren führt man in ihre Tetrazoverbindungen über und legt sie zusammen mit Dimethylanilin oder Xylidin bez. mit den Sulfosäuren dieser Körper. — 44 269: Poirrier & Rosenstiehl (?): Dinitrobenzil wird alkalisch mit Zinkstaub reducirt, die sauer gemachte Reductionsflüssigkeit mit salpetriger Säure behandelt, das „Polyazoproduct" combinirt mit m-Phenylendiamin oder Diphenylamin. — 54 921, Remy, Ehrhardt & Co. in Neuwied-Weissenthurm; vergl. I. Art. S. 589. Man tetrazotirt das Gemenge der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans (Pat. 50 486) und combinirt dann mit je 2 Mol. Sulfanilsäure. —

Pat. 58 641, dieselben: Combination von Tetrazobenzenylamidophenylmercaptan mit je 2 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure, erhalten durch Sulfurirung des Thioparotoluidins des Pat. 50 525, Friedl. II, 291.

Pat. 59 290, Joh. Rud. Geigy in Basel: Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen, welche sich auf der Faser diazotiren und combiniren lassen, indem unter Benutzung des im Pat. 46 252 beschriebenen Verf. p-Nitrotoluolsulfosäure mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin unter dem Einfluss kaustischer Alkalien in der Wärme condensirt wird. Die Bildung der neuen Producte, welche „vermuthlich" ins Gebiet der Azofarbstoffe gehören, verläuft wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$2 \begin{matrix} CH_3 - \\ SO_3Na - \end{matrix} C_6H_3 - NO_2 + \begin{matrix} NH_2 - C_6H_4 - NH_2 \\ NH_2 - C_6H_4 - NH_2 \end{matrix} = 4H_2O +$$

$$\begin{matrix} SO_3Na \frown \\ CH \smile \end{matrix} C_6H_3 - n = n - C_6H_4 - NH_2$$
$$\|$$
$$\begin{matrix} CH \frown \\ SO_3Na \smile \end{matrix} C_6H_3 - n = n - C_6H_4 - NH_2 ,$$

so dass man also den Körper auch auffassen kann als das Product der Combination von tetrazotirter Diamidostilbendisulfosäure mit 2 Mol. Anilin Er kommt als

Baumwollbraun R, Directbraun R, Echtbaumwollbraun R oder Polychromin B: (G.) in den Handel und ist ein braunes, in Wasser gelbbraun, in Schwefelsäure kirschroth lösliches Pulver, aus dessen wässeriger Lösung Salzsäure einen blauschwarzen, Natronlauge einen braunen Niederschlag fällt. Es dient zum Gelbbraunfärben ungebeizter Baumwolle. Behandelt man diese Färbungen nacheinander mit sauren Nitritbädern und dann mit sodaalkalischen Lösungen von 2. Naphtol oder m-Phenylendiamin, so erhält man sehr echte, bordeaurothe bez. braune Färbungen. — Sch.-Jul. III. 243; Amerik. Pat. 455 952; Engl. Pat. 15 671/1890; Franz. Pat. 208 626.

Pat. 67 649, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Fürstenwalde a/O. — V. z. D. v. Amidoazokörpern aus Diamidodiphenylmethanbasen. V. 5. Nov. 1890 ab. Erloschen März 1893. — Ausgelegt den 23. Juli 1891; ertheilt am 8. Febr. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. v. Amidoazoverbindungen aus Diamidodiphenylmethan, Diamidodi-o-tolylmethan, Diamidodi-p-tolylmethan, Diamidodi-p-xylylmethan, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindungen von 1 Mol. der vorstehenden Basen:

a) durch Behandeln mit 2 Mol. Anilin, o- und p-Toluidin, m- und p-Xylidin in essigsaurer, neutraler oder alkalischer Lösung in Tetrazodiamidoverbindungen überführt, welche bei Gegenwart eines Ueberschusses der zuletzt angeführten Basen und bei Anwesenheit ihrer salzsauren Salze in Amido-azokörper übergehen oder

b) durch Einwirkung von 2 Mol. a-Naphtylamin direct in Amidoazokörper umwandelt.

Wennschon die Diamidodisazoverbindungen des Pat. 67 649 bisher eine technische Verwerthung noch nicht gefunden haben, und auch eine wissenschaftliche Bestätigung der Angaben des Patentes noch nicht vorliegt, so dürften sie doch immerhin beachtenswerth sein als Ausgangsmaterialien für (a. m. a.) Disazofarbstoffe höherer Ordnung.

Man gewinnt b. Anilin NH_2. db. (?) [azo-Diamidodiphenylmethan-azo] b. Anilin. NH_2. db. (?), wenn man die aus 19,8 kg Diamidodiphenylmethan mittelst 70 kg conc. Salzsäure, 300 l Wasser und 14 kg Nitrit erhaltene Tetrazolösung in eine salzsaure Lösung von 18,6 kg Anilin einträgt. Fügt man nun genügend Natriumacetat hinzu, so scheidet sich die Tetrazodiamidoverbindung: Anilin NH [n = n. Diamidodiphenylmethan. n = n] NH-Anilin

als dicker, gelblicher Brei ab, den man filtrirt, auswäscht und gut presst. Der zerkleinerte Presskuchen wird in eine Mischung von 26 kg Anilinsalz und 120 kg Anilin eingetragen und bei 30—40° C. unter Rühren umgelagert. Man erkennt das Ende der Reaktion, wenn eine mit Salzsäure zum Sieden erhitzte Probe keinen Stickstoff mehr entwickelt. Man versetzt dann mit einem Gemisch von 185 kg Salzsäure und 550 l Wasser, erwärmt auf 30° C., presst das in violetten Krystallen abgeschiedene Salz ab und wäscht gut mit angesäuertem Wasser nach.

Combinirt man Tetrazodiphenylmethan in salzsaurer Lösung mit 2 Mol. 1 . N'amin, so gelangt man direct zum n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Diamidodiphenylmethan-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db.

Pat. 68 237, (M.): Das m-p-Diamidophenylbenzimidazol (S. 590) vom Schmelzpunkt 250° C., erhalten durch Nitrirung des Benzanilids, Reduction des entstandenen Trinitrokörpers und Abspaltung von Wasser aus dem Triamin, lässt sich tetrazotiren und dann mit 2 Mol. m-Phenylendiamin kuppeln. Es färbt ungebeizte Baumwolle orangebraun.

Pat. 70 983, (M.): Das p-Diamidophenylbenzimidazol wird in gleicher Weise benutzt wie das vorstehende m-p-Derivat, tetrazotirt und combinirt mit m-Ph'endiamin.

Pat. 79 425, (A.): vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 45.

Pat. 80 973, (B.): vergl. b . NH_2 (aa) b . NH_2 . Fbst. S. 417. Component: Nitro. m-ph'endiamin.

Pat. 86 450, (M.): vergl. 1. Art. S. 592. Fbst. aus Diamidophenylazimidazol.

Pat. 90 357, (J.): Man combinirt 1 Mol. p-Diazobenzaldehyd mit einem Molecül m-Toluylendiaminsulfosäure und condensirt 2 Mol. des erhaltenen Monoazofarbstoffes mit einem Molecüle Diamid: $NH_2 — NH_2$ (S. 600).

III. Art: b . NH_2 . OH (a. m. a.) b . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 106).

Pat. 65 055, (By.): In der Patentbeschreibung ist nebenher erwähnt worden der Farbstoff aus 1 Mol. Diamidostilbendisulfosäure und 2 Mol. m-Amidophenol ind.

Pat. 79 425, (A.): vergl. (b) b . OH . pr . Fbst. S. 45: Azofarbstoffe aus Amidotriazinen.

II. Gattung: n (a. m. a.) n Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 106).

Trotzdem die Zahl der zu dieser Gattung gehörenden Patente und Farbstoffindividuen eine ganz besonders grosse ist, so haben sich doch nur die verschiedenen Hessisch-Bordeaux, -Purpur und -Violettmarken, Zinnober-

scharlach und Salmroth in Concurrenz gegen (aa) Disazofarbstoffe eine dauernde Stellung auf dem Markte zu erringen vermocht, Combinationen der Tetrazostilbendisulfosäure oder des Tetrazodiphenylharnstoffes, in denen 2.Naphtylamin und seine Sulfosäuren (vergl. 2. Art) die Hauptrolle spielen.

I. Art: n.OH (a.m.a.) n.OH.Farbst. I. Ord. (I. 106).

Pat. 30 598, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. H. v. wasserlöslichen Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten. Zusatz zu Nr. 29 067 (S. 50). Vom. 1. Juli 1884.

Patentansprüche: Stimmen überein mit denjenigen des Hauptpatentes! Folgende Combinationen sind in ihre Bisulfitverbindungen übergeführt worden: Diamidooxysulfobenzid und -toluid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther, ferner Dichlor-, Dibrom-, Dijoddiamidooxysulfobenzid sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amyläther gekuppelt mit:

Resorcin — 2.Naphtol, Methyl.2.naphtol, Aethyl.2.naphtol.

Darstellung von Diamidooxysulfoorthotoluid: $(NH_2.CH_3.OH.C_6H_2)_2.SO_2$.

2 Theile o-Kresol werden mit 1 Theil Schwefelsäure im Oelbade auf 180—190° C. so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser vermischt, eine feste Ausscheidung liefert. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird die Masse in Wasser gegossen, und das gebildete Oxysulfoorthotoluid abfiltrirt und gewaschen; es geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in die Dinitroverbindung über, welche mit Zinn und Salzsäure behandelt, die Diamidobase liefert. Das Zinn entfernt man durch Schwefelwasserstoff und erhält dann ihr salzsaures Salz in Form langer Nadeln. Es lässt sich leicht in seine Tetrazoverbindung umwandeln.

Azarin R: (M.) ist die Bisulfitverbindung von

n.2.N'ol.OH [azo-Diamidooxysulfoorthotoluid-azo] n.2.N'ol.OH.

Es findet ähnliche Verwendung wie Azarin S, wird indessen, seines hohen Preises wegen nur verhältnissmässig wenig gebraucht, am seltensten für Wolle, etwas mehr in der Baumwollfärberei, da es ein sehr waschechtes Roth liefert. Auf Seide gefärbt findet es Anwendung für echtes Stickgarn und als Einschuss in Sonn- und Regenschirmstoffen, im Kattundruck als Selbstfarbe und in der Lackfabrikation zur Herstellung von äusserst brillanten Roth- und Rosalacken für Lithographie. — Farbst. d. Farbw. vorm. Meister, L. & Br.: Amerik. Pat. 306 969.

Pat. 38 735, (L.): vergl. I. Gatt. I. Art, S. 583. Diamidostilbendislfs. + 2 Mol. 1. oder 2.Naphtol und deren Sulfosäuren oder Oxynaphtoësäuren.

Pat. 39 756, (A.): Diamidofluoren oder Diamidostilben werden tetrazotirt und zusammengelegt mit 1. oder 2. Naphtol, 1. oder 2. Naphtolmono-, -di- oder -trisulfosäuren oder mit Oxynaphtoësäuren oder Oxynaphtoësulfosäuren (S. 586).

Pat. 40 748, (D.): V. z. D. v. violetten bis blauen Tetrazofarbstoffen aus tetrazotirtem p-Diamidodiphenylamin und Naphtolmono- und -disulfosäuren. Vom 22. Febr. 1887. Erloschen im Oct. 1887.

Patentansprüche: V. z. D. v. Tetrazofarbstoffen durch Combination von p-Tetrazodiphenylamin mit

1. zwei Mol. einer 1. oder 2. Naphtolmono- oder -disulfosäure,
2. je ein Mol. zwei verschiedener 1. oder 2. Naphtolsulfosäuren.

Wenngleich das vorstehende Patent nach nur kurzem Bestehen wieder erloschen ist, so ist es doch deshalb von gewissem Interesse, weil hierdurch gezeigt wurde, dass das früher allerdings nicht leicht zugängliche Diamidodiphenylamin ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Darstellung von (a. m. a.) Disazofarbstoffen ist. Heute wird die Base aus dem Indamin $NH = C_6H_4 = N . C_6H_4 . NH_2$ durch Reduction fabrikatorisch dargestellt und in der Azofarbstofftechnik verwandt. Ihre Tetrazoverbindung gewinnt man, wenn man 20 kg in 600 l Wasser unter Zusatz von 42 kg Salzsäure 36 $^0/_0$ löst und etwa 14 kg Nitrit in 100 l Wasser gelöst hinzufügt. Ihre Combinationen mit den genannten Naphtolsulfosäuren sind violett bis tiefblau und sollten ihre Hauptanwendung in der Wollfärberei finden, da die im sauren Bade erhaltenen Färbungen wasch- und lichtecht sind.

Gemischte (a. m. a.) Disazofarbstoffe scheinen thatsächlich von Dahl noch nicht hergestellt worden zu sein.

Pat. 43 142, (A.): Tetrazostilben + je 2 Mol. Naphtolsulfosäuren.

Pat. 43 644, Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel und Dr. Otto Hoffmann in Leipzig-Lindenau: Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen von Diamido-triphenylmethan, -diorthotolylphenylmethan, -diparatolylphenylmethan, -dixylylphenylmethan, -dicumylphenylmethan, -diphenyltolylmethan, -diphenylxylylmethan, -diphenylcumylmethan, -phenyltolylcumylmethan, -phenylxylylcumylmethan auf 2 Mol. 2. N'ol. 3. 6. dislfs.

Nach dem Verfahren dieses Pat. ist hergestellt das 1887 von Hoffmann erfundene Natriumsalz der Combination: n. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs.. OH [azo-Diamidodixylylphenylmethan-azo] n. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs.. OH. Es kommt als Baumwollponceau: (B. K.) oder Zinnoberscharlach: (B. K.) in den Handel, und ist ein rothbraunes, in Wasser dunkelroth, in Schwefelsäure fuchsinroth lösliches Pulver, welches fast ausschliesslich

zur Lackfabrikation verwandt wird. — Schulz-Jul. III. 175; Lehne Nr. 117.

Pat. 45 371, (K.): Tetrazotolan wird gekuppelt mit je 2 Mol. 1.4. oder 2.8.N'olslfs. oder 2.Naphtol.3.6.dislfs.

Pat. 47 301, (J.): p-Diamido-p-diphenoläthylenäther wird in seine Tetrazoverbindung übergeführt, und diese dann zusammengelegt mit je 2 Mol. 2.6. und 2.7.Naphtolslfs., oder 2.Naphtol.3.6.dislfs.

Pat. 52 140, (B.): Tetrazostilben + 2 Mol. 1.8.Dioxynaphtalin.

Pat. 54 655, Société anonyme des matières col. u. s. w. Roth- bis blauviolette Fbst. werden gewonnen durch Kuppelung des Disazoderivates von p-Azoxyanilin mit 1.4.Naphtolslfs. oder 2.Naphtol.3.6.dislfs.

Pat. 54 921, Remy, Ehrhardt & Co. in Neuwied; vergl. I. Gatt., I. Art, S. 589.

Pat. 57 484, (B.): Tetrazostilben + 2 Mol. ζ-Naphtolsulfamidslfs.

Pat. 57 907, (B.): schützt die gleiche nach anderem Verfahren hergestellte Combination.

Pat. 58 076, Dr. Herm. Koch in Marburg: Tetrazostilbendislfs. wird zusammengelegt mit 2 Mol. 1.Naphtol.3.6.8.trislfs. (S. 184).

Pat. 58 641, Remy, Ehrhardt & Co: Diamidobenzenylamidophenylmercaptan + 2 Mol. N'olslfsrn.

Pat. 60 777, (B.): Diamidostilben + 2 Mol. Naphtolsulfamidslfs.

Pat. 61 826, (M.): Man lässt die Tetrazoverbindung von Diamidosulfobenzid, Diamidodiäthoxysulfobenzid oder Diamidodimethoxysulfobenzid einwirken auf je 2 Mol. 1. oder 2.Oxynaphtoësäure.

Pat. 64065, (B.): Diamidostilben + 2 Mol. δ-Naphtolsulfamidslfs.

Pat. 65 143, (M.): Der Farbstoff aus der Tetrazoverbindung von Diamidostilbendisulfosäure und 2 Mol. Naphtoltrisulfosäuremonamid ist ein grünschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit fuchsinrother, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst und Wolle im sauren Bade violettblau anfärbt.

Pat. 68 237, (M.): Die Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung von m-, p-Diamidophenylbenzimidazol und je 2 Mol. 1.4. oder 1.8.N'olslfs., 1.N'ol.4.8.dislfs., 2.6. oder 2.8.N'olslfs., 2.N'oldislfs. Pat. 44 079, 2.N'ol.3.6.oder 6.8.dislfs., N'oldislfs. Pat. 38281, N'oltrislfs. Pat. 22 038, Dioxynaphtalinmonosulfosäure G, — des Pat. 42 261 — aus 1.N'ol.3.8. dislfs., — aus 1.N'ol.4.8.dislfs., Dioxynaphtalindislfs. aus N'oltrislfs. des Pat. 22 038, — aus der Naphtosultondislfs. des Pat. 56 058, — aus 1.N'oltrislfs. des Pat. 10 785, — aus der 1.N'oltrislfs. gewonnen aus 1.N'ol.4.8.dislfs. färben Baumwolle orangeroth bis violettblau.

Pat. 70 983, (M.): Als tetrazotirbare Base gelangt zur Anwendung das p-Diamidophenylbenzimidazol, als Componenten die in Pat. 68 237 (S. 599) genannten Naphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Pat. 73 123, (D. H.): Das Condensationsproduct aus Formaldehyd und Benzidin, Tolidin oder Dianisidin wird tetrazotirt und dann mit je 2 Mol. N'olslfs. oder Oxycarbonsrn. gekuppelt.

Pat. 75 738, (M.): s. S. 87.

Pat. 77 551, (M.): vergl. (b) n. OH. pr. Fbst. S. 80.

Pat. 79 206, (A.): Disazofarbstoff aus Benzodithiotoluidin und je 2 Mol. 2.8. Naphtolsulfosäure oder 1. Naphtol. 3. 8. disulfosäure Vergl. S. 591.

Pat. 79 207, (A.): Das V. z. D. direct färbender Baumwollfarbstoffe besteht darin, dass man die Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins mit je 2 Mol. 2.8. Naphtolsulfosäure oder 1. Naphtol. 3. 8. disulfosäure zusammenlegt.

Pat. 79 425, (A.): Vergl. (b) b. OH. Fbst. S. 45.

Pat. 80 625, (D. H.): V. z. D. v. substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Anilin und Tolidin bez. Dianisidin. — Erster Zusatz zu Pat. 73 123 vom 29. Jan. 1893. 19. April 1893; 18. März 1895.

Patentansprüche: 1. Darstellung eines rothen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Pat. 73 123 durch Combination von 2 Mol. α-Naphthionsäure mit 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift 72 431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Tolidin und Anilin.

2. Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Pat. 73 123 durch Combination von 2 Mol. α-Naphtol-α-slfs. mit 2 Mol. der Tetrazoverbindung des in der Patentschrift 72 431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin.

Pat. 80 851, (M.); vergl. (inact. b) n. OH. pr. Oxyazofbst. S. 76.

Pat. 84 991, (By.): Diamidostilbendislfs. + 2 Mol. 1. 3. Dioxynaphtalin. 6. slfs.; vergl. n. OH (aa) n. OH. Fbst. S. 434.

Pat. 86 100, (By); vergl. n. OH (aa) n. OH. Fbst. S. 435.

Pat. 86 450, (M.): Fbst. aus Diamidophenylbenzimidazol; s. S. 592.

Pat. 90 357, (J.): V. z. D. substantiver Azofarbstoffe, welche neben der Azo- gleichzeitig die Aldazingruppe enthalten. 1. Februar 1896; 4. Januar 1897.

Patentanspruch: V. z. D. substantiver Dis- und Polyazofarbstoffe, gekennzeichnet durch die Kuppelung zweier Molecüle solcher Aldehyd-

azofarbstoffe, welche bei der Vereinigung aromatischer p-Diazoaldehyde mit Azofarbstoffcomponenten entstehen, vermittelst Diamid.

Durch Pat. 85233 (S. 154) sind Wollfarbstoffe bekannt geworden, welche aus den [p-Amidobenzaldehyd-azo] Farbstoffen durch Condensation mit aromatischen Hydrazinen entstehen. Verwendet man an Stelle dieser das Diamid $NH_2 — NH_2$, so gelangt man zu neuen Producten, welche speciell für Baumwollfärberei geeignet sind und je nach der Wahl des Aldehydazofarbstoffes von gelb, roth, violett bis blau färben. Hand in Hand mit der Veränderung, welche das Färbeverhalten der Aldehydazofarbstoffe durch Einführung des Diamids erleidet, ändern sich auch die übrigen Eigenschaften der Farbstoffe: die Löslichkeit wird eine geringere, die Säureempfindlichkeit nimmt zu, die Nüance wird von orange nach roth, von roth nach violett bis blau verändert. Diese Veränderungen treten bei den Derivaten des m-Diazobenzaldehyds nicht ein.

Bei der Herstellung der neuen Farbstoffe verfährt man in der Weise, dass man auf zwei gleiche oder verschiedene Molecüle der in schwach essigsaurem Wasser gelösten bez. zum Theil suspendirten Zwischenproducte eine verdünnte, essigsaure Lösung des Diamids bei Wasserbadtemperatur so lange einwirken lässt, bis eine Veränderung der Nüance der meist ausgeschiedenen Farbstoffe nicht mehr zu bemerken ist. Die Flüssigkeit wird dann alkalisch gemacht, und der gelöste Farbstoff ausgesalzen.

Auf diese Weise sind mit der genügenden Menge Diamid condensirt worden die Combinationen aus 1 Mol. p-Diazobenzaldehyd mit:

	1.4.N'aminslfs.	2.N'ol.3.6.dislfs.
Salicylsäure	2.6.N'aminslfs.	α-Dioxynaphtoë-
m-Oxybenzoësäure	2.7.N'aminslfs.	slfs.
o-Kresotinsäure	2.N'amin.3.6.dislfs.	β-Dioxyn'oëslfs.
Dioxybenzoësäure	1.4.N'olslfs.	1.8.Amidon'ol.3.6.
Resorcin	2.8.N'olslfs.	dislfs.
m-Toluylendiaminslfs.	2.N'ol.6.8.dislfs.	sauer und alkalisch
	1.N'ol.3.8.dislfs.	2.8.Amidon'ol.6.slfs.,

und ausserdem wurden dargestellt einige gemischte Farbstoffe wie z. B.:

b. Salicylsr.. OH [azo-p-Amidobenzaldehyd] Diamid [p-Amidobenzaldehyd-azo] n. 2. 8. N'olslfs.. OH,

b. Kresotinsäure. OH [azo-p-Amidobenzaldehyd] Diamid [p-Amidobenzaldehyd-azo] 2. 6. N'aminslfs.. NH_2. ind. und b. pr. Phenol. OH [. . . .] n. 2. N'ol. 6. 8. dislfs.. OH.

Pat. 91817, (J.): Herstellung von substantiven (a. m. a.) Disazofarbstoffen, indem man 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd oder Aldehydsulfosäure in

saurer Lösung mit 1 Mol. Diamid vereinigt und die erhaltene Tetrazoverbindung mit 2 Mol. Naphtol, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zusammenlegt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit den entsprechenden Combinationen des Pat. 90 357; s. S. 608.

II. Art: n . NH_2 (a. m. a.) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 106).

Pat. 38 735, (L.): D. v. Farbstoffen aus Diamidostilbendisulfosäure. Vergl. I. Gatt., I. Art. S. 583.

Hessisch Bordeaux: (L.), (S. B.), ist das von Bender 1886 erfundene Natriumsalz der Combination: n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. [azo-Diamidostilbendislfs.-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. Es kommt als grünglänzendes, in Wasser dunkelroth, in Schwefelsäure blauviolett lösliches Pulver in den Handel, färbt ungebeizte Baumwolle bordeauxroth und lässt sich auf der Faser diazotiren und combiniren. — Sch.-Jul. III. 244; Amer. Pat. 350230; Engl. Pat. 4387/1886; Schultz, Chem. II. 2, 272; Friedl. II. 512; Lefèvre 369.

Hessisch Purpur N: (L.) ist das gleichfalls von Bender erfundene Natriumsalz der Combination: n . 2 . Naphtylamin . NH_2 . ind. [azo-Diamidostilbendislfs.-azo] n . 2 . Naphtylamin . NH_2 . ind. Es ist ein rothbraunes, in Wasser kirschroth, in Schwefelsäure blau lösliches Pulver, welches zum Blaurothfärben ungebeizter, geringer Baumwollwaaren benutzt wird. — Sch.-Jul. III. 245; Lehne Nr. 121; Handb. 601; Lefèvre 369.

Hessisch Brillantpurpur: (L.), erfunden von Bender, kommt als Natriumsalz der Combination: n . 2 . Naphtylamin . 6 . slfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamidostilbendislfs.-azo] n . 2 . Naphtylamin . 6 . slfs. . NH_2 . ind. in den Handel. Es ist in Wasser purpurroth, in Schwefelsäure blau löslich. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauschwarzen, Natronlauge einen carminrothen Niederschlag. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle nicht besonders schön blauroth. Die Färbungen sind wenig licht- und chlorecht; das gleiche ist von den Seidenfärbungen zu sagen. — Sch.-Jul. III. 246; Lehne Nr. 122; Handb. 602; Lefèvre 371.

Hessisch Purpur B: (L.) ist das von Bender 1886 erfundene Natriumsalz der Verbindung: n . 2 . Naphtylamin . 6 . und 7 . slfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamidostilbendislfs.-azo] n . 2 . Naphtylamin . 6 . und 7 . slfs. . NH_2 . ind. In Eigenschaften und Anwendung ähnlich dem Vorhergehenden. — Sch.-Jul. III. 247; Lehne Nr. 123; Handb. 601; Humm.-Kn. 314; Lefèvre 371.

Hessisch Purpur D: (L.), gleichfalls 1886 von Bender erfunden, ist das Natriumsalz der Combination: n . 2 . Naphtylamin . 5 . slfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamidostilbendislfs. - azo] n . 2 . Naphtylamin . 5 . slfs. . NH_2 . ind. Es ist ein

schwarzes, in Wasser gelbroth, in Schwefelsäure violett lösliches Pulver, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure einen braunen, Natronlauge einen rothen Niederschlag fällt. Der Farbstoff dient zum substantiven Färben von Baumwolle. — Sch.-Jul. III. 248; Lehne Nr. 126; Handb. 601; Lefèvre 371.

Pat. 39 756, (A.): V. z. D. v. Azofarbstoffen aus den Paradiaminen des Stilbens und Fluorens. Vom 22. Mai 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche Baumwolle direct im Seifenbade färben, darin bestehend, dass man 1 Mol. der p-Tetrazoverbindung des Stilbens und Fluorens mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen eines Amins oder Phenols oder einer Sulfo- oder Carbonsäure von Aminen oder Phenolen combinirt. Darunter sind verstanden:

Anilin	Phenol	1. Naphtol
Toluidin	Kresol	2. Naphtol
Xylidin	Resorcin	1. N'olslfs.
Dimethylanilin	Salicylsäure	2. N'olslfs.
Diäthylanilin	—	2. N'oldislfs.
Sulfanilsäure	1. Naphtylamin	2. N'oltrislfs.
Toluidinsulfosäure	2. Naphtylamin	Oxynaphtoësäure
Xylidinsulfosäure	N'aminsulfosäure	Oxyn'oësulfosäuren
—	—	—

Diamidostilben wird nach Strakosch: Ber. VI. 328 erhalten, wenn man in eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid Aetzalkali einträgt. 2 Mol. vereinigen sich unter Austritt von HCl zu Dinitrostilben. Daraus entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Diamidostilben, welches in bei 226—227° C. schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

Werden 28,3 kg salzsaures Diamidostilben in 5000 l Wasser gelöst, mit 24 kg Salzsäure (20° B.) und circa 14 kg Nitrit, gelöst in 200 l Wasser, versetzt, so erhält man die Tetrazoverbindung: $Cl[n=n.C_6H_4.CH=CH.C_6H_4.n=n]Cl$ oder [n = n. Diamidostilben. n = n], die man dann auf bekannte Weise mit Componenten zu Azofarbstoffen vereinigt.

Diamidofluoren: $NH_2.C_6H_3 - C_6H_3.NH_2$ erhält man nach den

$$\diagdown CH_2 \diagup$$

Angaben von G. Schultz: Annalen 203, 100, wenn man Fluoren dinitrirt und reducirt. Die Base schmilzt bei 157° C. Ihre Tetrazoverbindung gewinnt man, wenn man 19,6 kg Diamidofluoren in 2000 l Wasser unter Zusatz von 50 kg Salzsäure (20° B.) löst und dann bei gewöhnlicher Tem-

peratur circa 14 kg Nitrit in 200 l Wasser einlaufen lässt. Die Flüssigkeit muss deutlich die Nitritreaction zeigen, ohne jedoch einen starken Ueberschuss an salpetriger Säure zu enthalten. Sie bildet mit einem Molecül irgend eines Componenten Zwischenkörper, die sich mit einem beliebigen, zweiten Molecül zu substantiven (a. m. a.) Disazofarbstoffen vereinigen.

Von der grossen Menge der im Pat. 39 756 genannten Combinationen, hat bis jetzt kurze Zeit technische Verwerthung gefunden das Stilbenroth G: (A.). Es ist die Combination:

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamidostilben-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

Nach den Angaben des Patentes soll die Combination in alkalischer Lösung vorgenommen werden; man arbeitet indessen im Interesse der Reinheit der Nüance besser in essigsaurer Lösung und setzt erst nach vollendeter Combination die Farbstoffsäure in ihr Natriumsalz um. Die hohen Herstellungskosten, denen hervorragende Färbeeigenschaften nicht zur Seite stehen, sind einer weiteren technischen Verwerthung im Wege. Stilbenroth G ist ein braunrothes, in Wasser roth lösliches Pulver. Salzsäurezusatz erzeugt in dieser Lösung einen blauschwarzen Niederschlag, Natronlauge verändert die Farbe kaum. In Schwefelsäure löst es sich blau, beim Verdünnen entsteht eine schwarzblaue Fällung. Es färbt ungebeizte Baumwolle im Seifenbade roth. — Sch.-Jul. II. 36, Anmerkung; Lefèvre 365; Friedl. I. 516.

Pat. 39 958, H. Wichelhaus in Berlin: Fbst. aus Diamidodiphenylketon, dessen Hydrol und dessen Sulfosäuren und den Naphtylaminen und seinen Sulfosäuren.

Pat. 43 204, (By.): Tetrazostilben und Tetrazostilbendislfs. + 2 Mol. Methyl- oder Aethyl- 2 . naphtylaminsulfosäure.

Pat. 44 269, Poirrier & Rosenstiehl in Paris: Man reducirt Dinitrobenzyl in alkalischer Lösung, tetrazotirt und kuppelt mit 1 . Naphtylamin oder 2 . Naphtylamin . 6 . slfs. Brönner. S. 594. (?)

Pat. 45 371, (K.): Diamidotolan + 2 Mol. 1 . 4 ., 1 . 5 ., 2 . 5 ., 2 . 6 ., 2 . 7 . und 2 . 8 . Naphtylaminsulfosäuren.

Pat. 47 301, (J.): 1 Mol. Tetrazodiphenoläthylenäther wird gekuppelt mit 2 Mol. 1 . 4 ., 2 . 6 ., oder 2 . 5 . Naphtylaminsulfosäure.

Pat. 50 783, (D.): Lässt man p-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin einwirken, so entsteht Dinitrodibenzylbenzidin, welches, ohne Spaltung zu erleiden, durch Zinn und Salzsäure in Diamidodibenzylbenzidin übergeführt werden kann. Es ist von Benzidin charakteristisch unterschieden durch seine Leichtlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Durch salpetrige

Säure lässt es sich leicht in seine Tetrazoverbindung überführen, welche mit 1.4. oder 2.6. Naphtylaminslfs. blau- und scharlachroth färbende Combinationen liefert.

Pat. 50 852 (B.): V. z. D. von Disazofarbstoffen durch paarweise Combination von Amidoazoverbindungen. Zus. z. Pat. 46 737 (S. 587) vom 31. Aug. 1888. Vom 20. August 1889; ausgelegt 23. September 1889; ertheilt 15. Jan. 1890.

Patentanspruch: V. z. D. eines ungebeizte Baumwolle orangebraun färbenden Disazofarbstoffes, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Hauptpatentes, Patentanspruch 1, die darin genannten Amidoazoverbindungen durch die [act. b. p-Phenylendiamin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. ersetzt, und 2 Mol. der letzteren mittelst 1 Mol. Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes combinirt werden.

Salmroth: (B.) ist das von C. L. Müller 1890 hergestellte Natronsalz der Combination {n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind. [azo-act. b. p-Ph'endiamin. NH_2]} Phosgen {[NH_2. act. b. Ph'endiamin-azo] n. 1. 4. Naphtylaminslfs.. NH_2. ind.}. — 5 Theile Acet-p-phenylendiamin werden nach den Angaben des Pat. 42 011 diazotirt. Die erhaltene Lösung trägt man ein in eine Lösung von 10,3 Theilen Naphthionat und 12 Theilen calc. Soda in 120 Theilen Wasser und 30 Theilen Eis. Die nach 12stündigem Stehen ausgeschiedene Combination: [inact. b. Acet-p-phenylendiamin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. wird filtrirt, abgepresst und der Presskuchen mit 20 kg Natronlauge (40° B.) und 50 l Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der [act. b. p-Ph'endiamin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. aus. Es wird abgepresst, mit 150 l Wasser und 200 kg Eis angerührt, und Phosgen bis zur sauren Reaction eingeleitet. Das erhaltene Product mischt man mit genügend calc. Soda und trocknet. Man erhält ein braunes, bronceglänzendes Pulver, dessen Lösungen ungebeizte Baumwolle und Leinen unter Zusatz von Seife, Pottasche und Glaubersalz salmroth anfärben. Es wird namentlich zum Färben von Tricots benutzt. Die Färbungen sind wenig lichtecht. Aus der orangegelben, wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauvioletten Niederschlag, während Natronlauge keine Veränderung hervorruft. Conc. Schwefelsäure löst S. fuchsinroth auf; Wasserzusatz erzeugt eine violettblaue Fällung. — Sch.-Jul. 169; Lehne Nr. 114; Handb. 605; Hummel-Kn. 312; Lefèvre 363; Amer. Pat. 430 534; Engl. Pat. 14 222/1889.

Dem Salmroth in allen Beziehungen ähnlich ist das 1890 von Prager & Istel erfundene Lachsroth, welches als Natriumsalz der Combination: n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Diamidodiphenylthio-

harnstoff-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. in den Handel kommt. Es färbt ungebeizte Baumwolle orangeroth. — Sch.-Jul. III. 171; Engl. Pat. 3731/1891.

Pat. 54 921, Remy, Ehrhardt & Co.: Man tetrazotirt die Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans und legt sie dann zusammen mit je 2 Mol. 1 . 4 oder 2 . 6 . N'aminslfs., s. S. 589.

Pat. 65 262, (By.): Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser mit Hülfe der Combination: Tetrazostilben oder Tetrazostilbendisulfosäure plus 2 Mol. der Clève'schen 1 . 3, 1 . 6 oder 1 . 7 . Naphtylaminsulfosäuren (S. 555).

Pat. 67 261, (By.): Desgleichen (S. 581).

Pat. 67 649, Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel: Die Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenylmethan, Diamidodi-o-tolylmethan, Diamidodi-p-tolylmethan, Diamidodi-p-xylylmethan werden in saurer Lösung zusammengelegt mit 2 Mol. 1 . Naphtylamin (S. 595).

Pat. 68 237, (M.): Die Lösungen der Tetrazosalze des m-p-Diamidophenylbenzimidazols werden gekuppelt mit je 2 Mol. 1 . 4, 2 . 6 oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs., 2 . Naphtylamin . 3 . 6 oder 6 . 8 . dislfs.

Pat. 70 983, (M.): Desgleichen; man wendet aber an Stelle des m-p- hier das p-Diamidophenylbenzimidazol an.

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarben höherer Ordnungen auf der Faser.

Pat. 73 123, (D. H): Formaldehyd wird mit je 2 Mol. Benzidin, Tolidin, Dianisidin zu p-Diaminen condensirt, diese Verbindungen werden mit salpetriger Säure behandelt, und die neuen Tetrazokörper dann vereinigt mit je 2 Mol. irgend welcher Naphtylaminsulfosäuren.

Pat. 74 726, (By.): Darstellung von Disazofarbstoffen höherer Ordnungen auf der Faser.

Pat. 79 206, (A.): Disazofarbstoff aus der Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins; vergl. S. 591.

Pat. 79 207, (A.): Disazofarbstoff aus der Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins und 2 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs.

Pat. 79 425, (A.): vergl. (b) b . OH . pr . Farbst. S. 45.

Pat. 80 625, (D. H.): V. z. D. von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit o-Amidophenol und Tolidin bez. Dianisidin. Zweiter Zus. z. Pat. 73 123. Vom 29. Jan. 1893; 2. Nov. 1893; 18. März 1895.

Patentansprüche: 1. Darstellung eines rothen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Pat. 73 123 durch Combination von 2 Molecülen

Naphthionsäure mit 1 Molecül der Tetrazoverbindung des in Pat. 74 642 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Tolidin und o-Amidophenol.

2. Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren des Pat. 73 123 durch Combination von 2 Molecülen α-Naphtol-α-slfs. mit 1 Molecül der Tetrazoverbindung des in Pat. 74 642 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und o-Amidophenol.

Das V. z. D. der genannten Farbstoffe schliesst sich eng an dasjenige des Hauptpatentes an; der erste ist in conc. Schwefelsäure mit graustichig blauvioletten, der zweite mit grünblauer Farbe löslich.

Pat. 86 450, (M.): Farbst. aus Diamidophenylazimidobenzol. Vergl. S. 592.

Pat. 90 357, (I.): Farbstoffe, welche die Aldazingruppe enthalten, z. B. n. 1 . 4, 2 . 6 oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs. . NH_2 . ind. [azo-p-Amidobenzaldehyd] Diamid [p-Amidobenzaldehyd-azo] n . 1 . 4, 2 . 6 oder 2 . 7 . Naphtylaminsulfosäure . NH_2 . ind. Vergl. I. Art (S. 600). —

Pat. 91 817, Gesellschaft für chem. Industrie: Dasselbe. Man gelangt zu dem gleichen Endresultat, wenn man zuerst 2 Mol. Diazobenzaldehyd mit 1 Mol. Diamid in saurer Lösung condensirt und die erhaltene Tetrazoverbindung dann wie üblich mit 2 Mol. Naphtylaminslfs. zusammenlegt (S. 608).

III. Art: n . NH_2 . OH (a . m . a) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 107).

Pat. 55 648, (C.): V. z. D. von schwarzen bez. violetten (a . m . a) Disazofarbstoffen, durch Combination von 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. in alkalischer bez. saurer Lösung mit 1 Mol. Tetrazostilben (S. 462).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung von (a . m . a) Disazofarbstoffen auf der Faser.

Pat. 68 237, (M.): Disazofarbstoffe aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol und 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs., 2 . 3 . Amidonaphtol . 6 . slfs., Amidonaphtoldislfs. des Pat. 55 023, 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. H.

Pat. 69 155, (By.): Wie Pat. 67 261.

Pat. 70 983, (M.): Disazofarbstoffe aus p-Diamidophenylbenzimidazol; vergl. Pat. 68 237.

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen höherer Ordnungen auf der Faser.

Pat. 74 593, (C.): Tetrazostilben plus 2 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. (S. 467).

Pat. 79 206, (A.): Disazofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins und 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. Vergl. S. 591.

Pat. 79 207, (A.): Desgleichen aus Diamidobenzothiotoluidin.

Pat. 79 425, (A.): Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Amidotriazinen; s. S. 45—48, Beispiel V und VI: Amidotriazine aus Benzidin, Tolidin, Diamidostilbendislfs., Toluylendiamin und Benzaldehyd.

Pat. 82 074, (By.): (a . m . a) Diamine plus 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. Vergl. n . OH (aa) n . NH_2 . OH . Farbst., S. 521.

Pat. 82 694, (C.): Tetrazodiphenylamin plus 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs.

Pat. 86 450, (M.): Disazofarbstoffe aus Diamidophenylazimidobenzol und 2 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol. 6 . slfs. oder 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. (S. 592).

Pat. 90 357, (I.): V. z. D. substantiver Disazofarbstoffe, gekennzeichnet durch die Kuppelung zweier Molecüle solcher Aldehydazofarbstoffe, welche bei der Vereinigung aromatischer p-Diazoaldehyde mit 1 Mol. 1 . 8 . Amidonaphtol . 3 . 6 . dislfs. oder 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . sulfosäure entstehen (S. 600).

Pat. 91 817, (I.): V. z. D. von substantiven Polyazofarbstoffen. 22. März 1896; 9. April 1897.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von substantiven Dis- und Polyazofarbstoffen, darin bestehend, dass man:

a) die durch Vereinigung von 2 Mol. p-Diazobenzaldehyd oder einer p-Diazobenzaldehydslfs. in saurer Lösung mit 1 Mol. Diamid erhaltenen Tetrazoverbindungen vereinigt mit 2 gleichen oder verschiedenen Molecülen aromatischer Amine, Phenole, Amidophenole, sowie deren Sulfosäuren, Carbonsäuren, Sulfocarbonsäuren und combinationsfähigen, primären Azofarbstoffen;

b) 2 Mol. der p-Diazoaldehyde mit 2 Mol. der unter a) genannten Azofarbstoffcomponenten bei Gegenwart von 1 Mol. Diamid in schwach saurer Lösung in Reaction bringt.

Gemäss Pat. 90 357 werden substantive (a . m . a) Disazofarbstoffe gewonnen, welche der allgemeinen Formel

P [azo . R . CH = N — N = CH . R . azo] P

entsprechen, worin R das Radical eines aromatischen Paraaldehyds und P einen „Componenten“ bedeutet.

Von jenem Verfahren vollkommen verschieden ist das folgende: Man vereinigt in kalter, wässriger, schwach saurer Lösung 2 Mol. eines p-Diazobenzaldehyds mit 1 Mol. Diamid zu einer „Dianhydrotetrazoverbindung“, welche sich dann weiter in normaler Weise mit 2 gleichen oder verschiedenen Componenten kuppeln lässt. Das Diamid kommt hierbei zweckmässig in Form seiner Salze zur Verwendung, kann aber auch durch Diamidhydrat

und andere Diamidoverbindungen ersetzt werden, welche unter den obwaltenden Reactionsbedingungen Diamid liefern oder wie Diamid wirken. Es empfiehlt sich nicht, die leicht zersetzlichen Tetrazoverbindungen zu isoliren; man verfährt vielmehr allgemein in der Weise, dass man auf die schwach saure Diazolösung Diamidsalze kurze Zeit einwirken lässt und die Flüssigkeit dann mit dem Azofarbstoffcomponenten, je nach seiner Natur, in sodaalkalischer oder schwach saurer Lösung vereinigt. Die so erhaltenen Farbstoffe erweisen sich nach allen Richtungen hin als identisch mit den entsprechenden des Pat. 90357 (S. 600); sie sollen als „Diamidfarbstoffe" bezeichnet werden. — Ein Theil derselben kann auch auf die Weise erhalten werden, dass man das Diamid anstatt den Diazoaldehyden den mit ihnen zu kuppelnden Componentenlösungen beimischt; dieses Verfahren dürfte indessen seiner chemischen Natur nach vollkommen auf das des genannten Patentes zurückzuführen sein.

Beispiele: a) Darstellung des Tetrazokörpers:

1,2 Theile p-Amidobenzaldehyd werden in ca. 200 Theilen Wasser unter Zusatz von 6 Theilen Salzsäure (25 %) in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf 15° C. mit 0,7 Theilen Nitrit diazotirt. Man filtrirt die erhaltene Diazolösung, kühlt auf 5° C. ab und versetzt mit einer Lösung von 0,65 Theilen Diamidsulfat. Die hellgelbe Farbe geht bald in dunkelgelb über; nach $^1/_4$stündigem Rühren darf man die Bildung der Tetrazoverbindung als vollendet ansehen. Da sie sich nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei längerem Stehen bei niederer Temperatur leicht zersetzt, so muss man sie baldigst zur Farbstoffbildung verwenden.

b) Darstellung der Farbstoffe: Kuppelung mit 2 Mol. 1.4.N'olsulfosäure.

Die nach obigem Verfahren aus 1,2 Theilen Amidobenzaldehyd dargestellte Lösung der neuen Tetrazoverbindung wird mit einer sodaalkalischen Lösung von 2,5 Theilen 1.4.Naphtolsulfosäure vereinigt. Der Farbstoff scheidet sich sofort als dunkler Niederschlag ab, der ungebeizte Baumwolle rothviolett färbt.

Kuppelt man mit 1.8.Amidonaphtol.4.slfs., so bildet sich zunächst ein Zwischenkörper, der dann weiterhin erst langsam mit dem zweiten Molecül zusammengeht. Anstatt ihn mit dem gleichen Componenten zu vereinigen, kann man ihn auch mit einem ungleichen kuppeln und gelangt so zu gemischten Diamidfarbstoffen, und wenn man anstatt seiner einen primären Monoazofarbstoff nimmt, so gelangt man zu primären Disazofarbstoffen II. Ordnung von folgender allgemeinen Formel:

$$P\,[\text{azo-}C_6H_4\,.\,CH = N - N = CH\,.\,C_6H_4\text{-azo}]_{pr}\,.\,P\,[\text{azo-}A],$$

wo pr. P einen primären Componenten, und A das Radical eines diazotirbaren Amins bedeutet.

Nachstehende Farbstoffe sind aus im Vorstehenden näher gekennzeichneten Diamidtetrazoverbindungen hergestellt worden:

1. ein rothfärbender Baumwollfarbstoff aus 2 Mol. Diazobenzaldehyd und einem Gemisch von 2 Mol. 2.7. N'aminslfs. mit 1 Mol. Diamid in essigsaurer Lösung, ferner (Tabelle S. 611).

Pat. 93 312, Dr. Otto N. Witt in Berlin: V. z. D. von Azofarbstoffen aus Acidylderivaten des α_1-Amido-α_2-naphtols. 12. Sept. 1896; 2. Juli 1897.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Azofarbstoffen auf der Faser und in Substanz durch Combination von Diazo- und Tetrazoverbindungen mit den in Pat. 90 596 beschriebenen Acidylderivaten des α_1-Amido-α_2-naphtols.

2. Die Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Anwendung einerseits von Naphtacetol und andererseits der Di- bez. Tetrazoverbindungen von

p-Nitranilin ψ-Cumidin α-Naphtylamin β-Naphtylamin Amidoazobenzol Benzidin Tolidin Dianisidin Naphthionsäure	auf der Faser	Diamidostilbendisulfosäure Sulfanilsäure β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure	in Substanz.

3. Die Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Anwendung der nachstehenden Componenten: Butyryl-α_1-amido-α_2-naphtol und Sulfanilsäure; Benzoyl-α_1-amido-α_2-naphtol und β_1-Naphtylamin-β_2 β_3-dislfs.; sowie Valeryl-α_1-amido-α_2-naphtol und Diamidostilbendislfs.

Die in dem Pat. 90 596 beschriebenen Acidylderivate des 1.4. Amidonaphtols sind, wie sich erwiesen hat, ausserordentlich werthvolle Componenten, da die mit ihnen hergestellten Farbstoffe eine grosse Alkali- und Waschechtheit zeigen.

Drucken auf Naphtacetol: Der zu bedruckende Stoff wird mit einer Lösung von 300 gr Naphtacetol, 10 l Wasser, 210 gr Natronlauge, 40° B. und 750 gr Türkischrothöl grundirt. Die Druckfarbe wird in folgender Weise hergestellt: 138 gr p-Nitranilin werden mittelst 400 ccm Salzsäure 22° B. und 400 ccm Wasser gelöst. Dann fügt man 1000 ccm eiskaltes Wasser und noch 500 gr Eis hinzu und diazotirt mittelst einer

	die Combination aus der Tetrazoverbindung: [n = n . C_6H_4 . CH = N — N = CH . C_6H_4 . n = n] mit 1 Molecül	und 1 Molecül	Ausfärbung auf ungebeizte Baumwolle
2.	2 . 7 . N'aminslfs.	2 . 7 . N'aminslfs.	roth
3.	1 . 4 . N'aminslfs.	1 . 4 . N'olslfs.	desgl.
4.	1 . 4 . N'olslfs.	1 . 4 . N'olslfs.	rothviolett
5.	1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs. ε	1 . N'ol . 3 . 8 . dislfs. ε	desgl.
6.	1 . N'ol . 4 . 8 . dislfs. S	1 . N'ol . 4 . 8 . dislfs. S	desgl.
7.	2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. sauer	2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.	desgl.
8.	2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. alkal. gekuppelt	2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. alkal. gekuppelt	bräunl. violett
9.	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	blauviolett
10.	1 . 5 . Amidon'ol . 3 . 7 . dislfs.	1 . 5 . Amidon'ol . 3 . 7 . dislfs.	desgl.
11.	1 . 8 . Amidon'ol . 4 . slfs.	1 . 8 Amidon'ol . 4 . slfs.	indigblau
12.	[1 . 5 . N'aminslfs.-azo] n.pr.1. 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	[1 . 5 . N'aminslfs.-azo] n.pr.1.8. Amidon'ol.3.6.dislfs. . NH_2 . OH . ind.	violett-schwarz
13.	n . 2 . N'ol . OH [azo - Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	n . 2 . N'ol . OH [azo - Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	violett
14.	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	n . 2 . N'ol . OH [azo - Benzidin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	indigoblau
15.	b . pr . Phenol . OH [azo - Benzidin-azo] n . pr . 1.8.Amidon'ol. 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	b . pr . Phenol . OH [azo - Benzidin - azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol.3.6.dislfs. . NH_2.OH.ind.	schwarz-violett
16.	1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs.	n . pr.1.8.Amidon'ol.3 . 6 . dislfs. NH_2 . OH . ind. [azo-Benzidin-azo] n.pr . 1 . 8 . Amidon'ol.3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	blau
17.	n . pr . H-säure . NH_2 . OH . ind. [azo-Benzidin-azo] n . pr . H-säure . NH_2 . OH . ind.	n . pr . H-säure NH_2 . OH . ind. [azo - Benzidin - azo] n . pr . H-säure . NH_2 . OH . ind. oder db.	desgl.
18.	[Anilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol.3.6.dislfs. . NH_2.OH.ind.	[Anilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol.3.6.dislfs. . NH_2.OH.ind.	blauschwarz
19.	[inact. p-Nitranilin-azo] n . pr . 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	[inact. p-Nitranilin-azo] n.pr.1. 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	grünlichblau
20.	Phenol	[inact. p-Nitranilin-azo] n.pr.1. 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	grün
21.	m-Amidophenol	[inact. p-Nitranilin-azo] n.pr.1. 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. . NH_2 . OH . ind.	grünlich-schwarz

Lösung von 70 gr Natriumnitrit in 500 ccm Wasser. Nach 15 Minuten wird filtrirt und in eine Verdickung eingerührt, welche aus 5 kg Stärke,

35 l Wasser, 7 l Essigsäure von 6^0 B., 30 kg Englisch-Gum und 5 kg Natriumacetat besteht. Der damit bedruckte Stoff wird gewaschen und geseift; die erhaltene Färbung ist ein dunkles Blauroth.

Färbung im Stück: Der zu färbende Stoff wird mit einer Lösung von 201 g Naphtacetol in 10 l Wasser und 140 g Natronlauge von 40^0 B. und 500 g Türkischrothöl grundirt. Nach dem Trocknen wird mittelst eines Bades entwickelt, welches wie folgt zusammengesetzt ist:

69 g p-Nitranilin werden mittelst 200 ccm Salzsäure von 22^0 B. und 200 ccm Wasser gelöst, mittelst 1 l kalten Wassers und 500 g Eis abgekühlt und darauf unter Rühren mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotirt. Nach 15 Minuten wird auf 10 l verdünnt, und unmittelbar vor dem Gebrauch eine Lösung von 300 g Natriumacetat in 1 l Wasser hinzugegeben. Nach dem Färben wäscht und seift man. — Vergl. (inact. b) n . NH_2 . OH . ind. . Farbst. S. 220.

Wendet man statt des Nitranilins andere Amine an, so erhält man mit:

ψ-Cumidin . . .	kirschroth,	Benzidin . . .	violett,
		Tolidin	blauviolett,
1 . Naphtylamin .	braun,	Dianisidin . . .	blau,
2 . Naphtylamin .	roth,		
	Amidoazobenzol . .	violett.	

Die folgenden Farbstoffsulfosäuren sind löslich:

[b . Sulfanilsäure-azo] auxo. n . 1 . 4 . Naphtacetol . OR . NH_2, färbt Wolle gelbroth,

[n . 1 . 4 . N'aminslfs.-azo] desgl., färbt Wolle violett,

[n . 2 . 8 . N'aminslfs.-azo] desgl., färbt Wolle kirschroth.

Diamidostilbendisulfosäure 2 Mol. Naphtacetol, Wolle violett, Baumwolle blau,

[b . Sulfanilsäure - azo] auxo. n . Butyryl . 1 . 4 . amidon'ol . NH . OR, Wolle gelbroth,

[n . 2 . N'amin . 3 . 6 . dislfs.-azo] Benzoyl . 1 . 4 . amidon'ol, Wolle blauroth,

Diamidostilbendisulfosäure + 2 Mol. Valeryl 1 . 4 . amidon'ol, Wolle violett, Baumwolle blau.

Ber. 30, 2602: E. Nölting & F. Wegelin: Ueber einige Triazinderivate des Chrysoidins und des o-Amidoazotoluols. — 3 isomere Diamidotriazine entstehen aus den 3 isomeren Nitrobenzaldehyden und Chrysoidin. Kuppelt man ihre Tetrazoverbindungen mit je 2 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol. 6 . slfs. oder 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs., so erhält man substantive Farbstoffe, welche violett bis blau, aber wenig echt färben.

II. Familie: gemischte (a.m.a) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 105, 107).

Die Zahl der Patente dieser II. Familie steht weit zurück hinter jener der ersten, und da man die Bedeutung einer Farbstoffgruppe unbedenklich proportional setzen kann der zu ihr gehörenden Zahl von Patenten, so ergiebt sich schon hieraus die mindere Wichtigkeit der gemischten (a.m.a) Disazofarbstoffe gegenüber den ungemischten. Im Handel befindet sich das zum Färben ungebeizter Baumwolle dienende Hessischviolett.

I. Gattung: b (a.m.a) b′ Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 107, 108).

Da für die fünf Arten dieser Gattung nur fünf Patente in Frage kommen, keine von den betreffenden Combinationen irgend welche technische Bedeutung erlangt hat, und ihre Darstellungsweise sich den allgemeinen Methoden eng anschliesst, so soll keine Untereintheilung erfolgen.

Pat. 39 756, (A.): Man vergleiche S. 586 und S. 603: Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der p-Tetrazoverbindungen des Stilbens mit zwei verschiedenen Molecülen eines Amins oder Phenols combinirt.

Pat. 40 575, (L.): Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus der Diamidostilbendisulfosäure und Aminen und Phenolen (S. 617).

Pat. 54 921, Remy, Ehrhardt & Co.: Disazofarbstoffe aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Sulfanilsäure (S. 589).

Pat. 58 641, Dieselben: Diamidobenzenylamidophenylmercaptan plus 1 Mol. Sulfanilsäure plus 1 Mol. Resorcin.

Pat. 65 055, (By.): Nicht im Patentanspruch, sondern nur in der Beschreibung ist erwähnt worden, dass man die Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure in saurer Lösung mit einem Mol. m-Amidophenol zu einem Zwischenkörper zusammenlegen kann, der sich dann weiterhin mit Aminen und Phenolen kuppeln lässt.

Patentanmeldung: H. 11 753, versagt, Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul: 1 Mol. Tetrazostilbendisulfosäure und 1 Mol. Salicyl-, o-, m-, p-Kresotinsäureanilid oder -naphtalid und 1 Mol. Phenol, Kresol, Salicylsäure, o-, m-, p-Kresotinsäure, Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Dimethylanilin, Sulfanilsäure, Toluidinsulfosäure und m-Toluylendiamin.

II. Gattung: b (a.m.a) n. Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 108).

Zwar ist die Zahl der zu dieser Gattung gehörenden Patente eine beträchtlich grössere als in der vorhergehenden, indessen sind die verschie-

denen Combinationen auch hier zur Zeit noch ohne jegliches Interesse, da keine einzige, ihrer Eigenschaften wegen, einen besonderen Merkstein auf diesem Gebiete bedeutet.

I. Art: b.OH(a.m.a)n.OH.Farbst. I. Ord. (I. 108).

Pat. 39 756, (A.): Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens; vergl. I. Gatt., S. 613.

Pat. 40 575, (L.): Diamidostilbendisulfosäure plus Phenole und Naphtole; vergl. I. Gatt., S. 613 und S. 617.

Pat. 58 641, Remy, Ehrhardt & Co.: Diamidobenzenylamidophenylmercaptan plus 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs.

Pat. 68 237, (M.): Disazofarbstoffe aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol tetrazotirt und gekuppelt mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 2. 7. Naphtolsulfosäure oder Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus der N'oldisulfosäure des Pat. 40 571 (S. 142).

Pat. 70 983, (M.): Desgl. mit dem p-Diamidophenylbenzimidazol.

Pat. 79 206, (A.): Fbst. aus der Tetrazoverbindung des Benzodithiotoluidins; s. S. 591.

Pat. 79 207, (A.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen aus Benzothiotoluidin. 11. Mai 1894 bis 11. Jan. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. direct färbender Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins combinirt

a) mit 2 Mol. eines und desselben Componenten (Amine, Phenole, Amidophenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren),

b) mit 2 Mol. unter einander verschiedener Componenten.

2. Die Ausführungsformen des in Anspruch I. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins combinirt

a) mit 2 Mol. β_1-Naphtol-α_4-monosulfosäure, Salicylsäure, Naphthionsäure, α-Naphtolsulfosäure ε und γ-Amidonaphtolmonosulfosäure,

b) mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure oder γ-Amidonaphtolmonosulfosäure.

In ihren Eigenschaften ähneln die (a. m. a.) Disazofarbstoffe des Benzothiotoluidins sehr denjenigen des Pat. 79 206 (S. 591). Es färben

b. Salicylsäure. OH [azo-Benzothiotoluidin-azo] b. Salicylsäure. OH . . . . gelb

n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Benzothiotoluidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. . . . . scharlach

n . 1 . N'oldislfs.-ε . OH [azo-Benzothiotoluidin-azo] n . 1 . N'oldislfs-ε . OH . . . . violett

auxo. n . γ-Säure NH_2 . OH . db. [azo-Benzothiotoluidin-azo] auxo. n . γ-Säure NH_2 . OH . db. . . . . graubraun

b . Salicylsäure . OH [azo - Benzothiotoluidin - azo] n . 1 . N'olslfs. . OH . . . . roth.

Der zuletzt genannte Farbstoff wird beispielsweise folgendermassen dargestellt:

41,5 kg Benzothiotoluidinsulfat werden in Wasser vertheilt und auf Zusatz von 125 kg Salzsäure von 20 ⁰ B. mit einer Lösung von 14 kg Nitrit tetrazotirt. Man filtrirt, wenn nöthig, und lässt die gelb gefärbte Flüssigkeit zunächst einlaufen in eine Lösung von 15 kg Salicylsäure, 13 kg Natronlauge 40 ⁰ B. und 120 kg Soda in 1000 l Wasser. Sobald die Bildung des Zwischenproductes erfolgt ist, fügt man 25 kg 1 . 4 . N'olslf. Na in Lösung hinzu und arbeitet wie gewöhnlich auf.

Patentanmeldung: H. 11 753, versagt, Dr. F. v. Heyden in Radebeul: 1 Mol. Tetrazostilbendisulfosäure und 1 Mol. Salicyl u. s. w. -säureanilid u. s. w. und 1 Mol. 1 . und 2 . Naphtol, 2 . 6 . und 2 . 8 . Naphtolsulfosäure, 2 . N'ol. 3 . 6 . oder 6 . 8 . -disulfosr.

II. Art: b. OH (a. m. a.) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 108). —

Pat. 39 756, (A.): Disazofbst. aus Diamidostilben und -fluoren; vergl. S. 603.

Pat. 40 575, (L.): Diamidostilbendisulfosäure plus Phenole und Naphtylamin (S. 617).

Pat. 45 371, (K.): Fbst. aus Diamidotolan plus 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminsulfosäure.

Pat. 65 262, (By.): Tetrazostilbendisulfosäure plus 1 Mol. Clèvesche 1 . N'amin . 3 ., 6 . oder 7 . slfs. und 1 Mol. Phenol, Kresol, Resorcin, Pyrogallol, Phenolslfs., Kresolslfs., Resorcinslfs., Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, oder 1 . 3 . 5 . Dioxybenzoësäure (S. 555). —

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser (S. 581).

Pat. 68 237, (M.): Farbst. aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs. oder 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. 1 . 4 . Naphtylaminslfs.

Pat. 70 983, (M.): Dasselbe mit p-Diamidophenylbenzimidazol.

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Disazofarbstoffen höherer Ordnung auf der Faser.

Pat. 74 726, (By.): Desgleichen.

Pat. 86 450, (M.): Fbst. aus Diamidophenylazimidazol; vergl. S. 592.

III.—IX. Art: Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 108). — Zusammenfassung:

Pat. 39 756, (A.): Farbst. aus Diamidostilben und -fluoren; vergl. S. 603.

Pat. 40 575, (L.): Farbst. aus Diamidostilbendislfs. (S. 617).

Pat. 55 138, (D.): V. z. D. gemischter Farbst., darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazostilben mit 1 Mol. p-Amidobenzylslfs. zu einem Zwischenproduct vereinigt und dieses weiter mit 1 Mol. 1 . 4 ., 2 . 6 . oder 2 . 7 . Naphtylaminslfs. combinirt. Oder aber man verfährt umgekehrt, d. h. man stellt zunächst aus der Tetrazoverbindung und den zuletzt genannten Componenten Zwischenproducte her, die dann erst mit der p-Amidobenzylslfs. zusammengelegt werden. —

Pat. 65 055, (By.): Gemischte (a . m . a) Disazofarbstoffe werden nach der Patentbeschreibung gewonnen aus 1 Mol. Tetrazostilbendislfs., 1 Mol. Amidophenol und 1 Mol. 1 . 4 . N'aminslfs.

Pat. 65 262, (By.): Darstellung von Farbstoffen auf der Faser, mit Hülfe von Disazocombinationen, die als einen Componenten eine der Clève-schen 1 . 3 ., 1 . 6 . oder 1 . 7 . N'aminslfsrn. enthalten (S. 555).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Fbst. auf der Faser (S. 581).

Pat. 69 155, (By.): Desgleichen.

Pat. 71 015, (By.): Desgleichen.

Pat. 74 726, (By.): Desgleichen.

Pat. 79 207, (A.): Farbst. aus der Tetrazoverbindung des Benzothiotoluidins (S. 614).

Pat. 82 074, (By.): Farbst. dargestellt mit Hülfe der 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs.; s. Tabelle S. 521.

Pat. 82 694, (C.): Herstellung von Disazofarbstoffen, indem man die Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylamin in alkalischer Lösung mit 1 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. kuppelt und den Zwischenkörper weiterhin mit m-Phenylen- oder m-Toluylendiamin zusammenlegt (S. 620).

Pat. 86 450, (M.): Farbst. aus Diamidophenylazimidobenzol (S. 592).

III. Gattung: n (a . m . a) n' Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 109).

Sie ist gegenüber den anderen Gattungen ausgezeichnet durch das zu ihr gehörende, technisch allerdings in recht beschränkten Grenzen verwerthete Hessischviolett.

I. Art: n.OH(a.m.a)n'.OH.Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 39 756, (A.): Disazofarbstoffe aus Diamidostilben und -fluoren (vergl. I. Gatt., S. 613), indem man ihre Tetrazoverbindungen mit 2 verschiedenen Molecülen der 1. oder 2. Naphtolslfs., 2. Naphtoldislfs., 2. Naphtoltrisulfosäuren, Oxynaphtoësäuren oder Oxynaphtoësulfosäuren zusammenkettet.

Pat. 40 575, (L.): Neuerung an dem durch Pat. 38 735 (S. 583) geschützten V. z. D. einer neuen Amidoslfs. und der Azofarbstoffe aus derselben. Zus. zu Pat. 38 735. Vom 14. Dec. 1886.

Patentansprüche: 1. Aenderung des durch Anspruch 1 des Pat. 38 735 geschützten Verfahrens dahin, dass p-Nitrotoluolslfs. mit Kali- oder Natronlauge unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Zinkstaub gekocht wird, und allmählich weitere Mengen Zinkstaub bis zur Entfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt werden.

2. Die Darstellung gemischter Azofarbstoffe aus der Amidosulfosäure, indem man ein Molecül derselben zunächst auf ein Molecül der im Patentanspruch 2 des Pat. 38 735 genannten Amine und Phenole einwirken lässt und nach einiger Zeit ein zweites Molecül eines der erwähnten Amine oder Phenole hinzufügt.

Dass die Tetrazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure unter geeigneten Bedingungen „Zwischenkörper“ liefert, ist bereits bei Pat. 38 735 (S. 583) erwähnt worden. Nach dem Verfahren des Pat. 40 575 wird dargestellt das

Hessischviolett: (A.), (By.), (L.), (S. B.), das Natronsalz der Combination: n. 1. Naphtylamin. NH_2. db. [azo - Diamidostilbendislfs. - azo] n. 2. Naphtol. OH. 20 kg des diamidostilbendisulfosauren Natrons werden genau tetrazotirt (cf. Seite 584). Die entstandene Tetrazolösung lässt man einlaufen in eine Suspension von 15 kg 1. Naphtylamin, welche man erhält, wenn man diese Base mit heissem Wasser übergiesst, langsam 15 kg Salzsäure hinzufügt, auf 300 l verdünnt und nun unter starkem Rühren mit soviel Acetat versetzt, bis die Salzsäure gebunden ist. Dem Gemisch werden 20 kg Natriumacetat zugegeben. Man rührt dann solange, bis die Bildung des Zwischenkörpers erfolgt ist, d. h. bis sich durch die Tüpfelprobe auf Fliesspapier keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisen lässt. Die Gesammtflüssigkeit wird eingetragen in eine bis zum Schluss sodaalkalisch gehaltene Lösuug von 15 kg 2. Naphtol und 4 kg NaOH in etwa 400 l Wasser. Man lässt längere Zeit rühren, wärmt auf und salzt den Farbstoff aus. Er wird namentlich zum Violettfärben von Baumwolle, Leinen, Halbseide und Halbwolle benutzt, doch sind die Färbungen sehr

lichtunecht. H. ist ein dunkles, in Wasser rothviolett lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in seiner Lösung einen blauen Niederschlag, Natronlauge eine blauviolette Färbung. Er löst sich in Schwefelsäure blau, beim Verdünnen entsteht eine violette Fällung. — Sch.-Jul. III. 249; Lehne Nr. 126; Handb. 628; Schulz, Chem. II. 2, 277; Lefèvre 373.

Pat. 40 748, (D.): Darstellung von substantiven Farbstoffen durch Combination von p-Tetrazodiphenylamin mit je einem Molecül zweier verschiedener 1. oder 2. Naphtolslfsrn. (S. 598). —

Pat. 43 197, (A.): n. 1. N'oldislfs. des Pat. 40 571. OH [azo-Diamidostilben-azo] n. 1. Naphtol, 1. N'olslfs., 2. N'olslfs., 2. N'ol. 3. 6. dislfs.. OH.

Pat. 54 921, Remy, Ehrhardt & Co. in Neuwied: Diamidobenzenylamidophenylmercaptan plus 1 Mol. 2. N'ol. 3. 6. dislfs. plus 1 Mol. 1. Oxynaphtoësäure (S. 589).

Pat. 58 641, Dieselben: Combination der Tetrazoverbindung von Diamidobenzenylamidophenylmercaptan mit 1 Mol. 2. N'ol. 3. 6. dislfs. und je 1 Mol. 2. Naphtol, α-Oxynaphtoësäure, 2. 8. oder 2. 6. N'olslfs.

II. Art: n. OH (a. m. a) n. NH_2. Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 39 756, (A.): vergl. Stilbenroth, S. 604. Farbst. aus den Tetrazoverbindungen des Stilbens und Fluorens mit je einem Molecül 1. oder 2. Naphtolslfs., 2. Naphtoldislfs. oder Naphtoltrislfs. und 1. Mol. 1. oder 2. Naphtylamin oder Naphtylaminslfs.

Pat. 40 575, (L.): vergl. S. 617. Tetrazostilbendislfs. plus 2. Naphtylamin plus 2. Naphtylaminmonoslfs.

Pat. 45 371, (K.): Tetrazotolan wird gekuppelt zunächst mit 1 Mol. 1. 4. N'aminslfs. und dann mit 1 Mol. 1. oder 2. Naphtolslfs.; oder zuerst 1 Mol. 1. Naphtylamin und dann mit je 1 Mol. 1. oder 2. Naphtolslfs.; oder zuerst mit 1 Mol. 1. Naphtolslfs. und dann mit 1 Mol. 2. Naphtylamin.

Pat. 58 641, Remy, Ehrhardt & Co. in Neuwied: Tetrazobenzenylamidophenylmercaptan plus 1 Mol. 2. 8. Naphtolslfs. und 1 Mol. 1. 4. Naphtylaminslfs., oder plus 1 Mol. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs. und 1 Mol. 1. 4. Naphtylaminslfs., oder plus 1 Mol. 2. Naphtol. 3. 6. dislfs. und 1 Mol. 2. 6. Naphtylaminslfs. —

Pat. 65 262, (By.): Tetrazostilben oder Tetrazostilbendislfs. wird mit 1 Mol. Clèvescher 1. 3., 1. 6. oder 1. 7. Naphtylaminslfs. zum Zwischenkörper zusammengelegt, und dieser dann weiter combinirt mit 1. oder 2. Naphtol, 1. 4., 1. 5., 1. 8., 2. 6., 2. 7. Naphtolsulfosäure, 2. Naphtol. 3. 6., 6. 8., oder 3. 7. dislfs. oder 1. Naphtol. 3. 8. dislfs., 1. Naphtoldislfs. des Pat. 38 281 oder 1. oder 2. Oxynaphtoësäure, 1. 2., 1. 5.,

1.8., 2.6., 2.7., 1.6., 2.8. Dioxynaphtalin, 1.8. Dioxynaphtalin. 4. slfs., 1.8. Dioxynaphtalin. 2.4. oder 3.7. dislfs., Dioxynaphtalin-monoslfs. G, F oder R (S. 555).

Pat. 67 262, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbst. auf der Faser.

Pat. 68 237, (M.): Disazofarbst. aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol.

Pat. 70 983, (M.): Disazofarbst. aus p-Diamidophenylbenzimidazol, durch Combination seiner Tetrazoverbindung mit 1 Mol. 1.4. Naphtylamin-slfs. und 1 Mol. 1. Naphtol oder 1.4. Naphtolslfs. —

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbst. auf der Faser.

Pat. 74 726, (By.): Desgleichen.

Pat. 82 820, (D. H.): V. z. D. von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Dianisidin bez. Anilin und Dianisidin. Dritter Zus. z. Pat. 73 123 vom 29. Jan. 1893; 23. März 1894; 30. Aug. 1895.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem durch das Pat. 73 123 geschützten V. z. D. von substantiven Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der in den Pat. 66 737 (S. 250) und 68 920 (S. 250) und 72 431 beschriebenen Basen — anstatt mit 2 gleichen Molecülen Naphtylaminslfs. bez. Naphtolslfs. — mit 1 Molecül Naphtylamin-slfs. und 1 Molecül Naphtolslfs. combinirt wird.

2. Darstellung eines violetten, substantiven Baumwollazofarbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in Pat. 68 920 beschriebenen Condensations-productes aus Dianisidin und Formaldehyd, mit 1 Mol. 1.4. Naphtylamin-slfs. und 1 Mol. 1.4. Naphtolslfs.

3. Darstellung eines blauvioletten, substantiven Farbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in Pat. 72 431 beschriebenen Condensationsproductes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin mit 1 Mol. 1.4. Naphtylamin-sulfosäure zu einem Zwischenproduct, das nachher mit 1 Mol. 1.4. Naphtol-sulfosäure combinirt wird.

4. Darstellung eines rothvioletten, substantiven Baumwollfarbstoffes nach dem Verfahren von Patentanspruch 1 durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des in Pat. 72 431 beschriebenen Condensations-productes aus Formaldehyd, Dianisidin und Anilin mit 1 Mol. 1.4. Naphtol-sulfosäure zu einem Zwischenproduct, dass nachher mit 1 Mol. 1.4. Naphtylaminsulfosäure combinirt wird.

Die sich bildenden Zwischenproducte der unsymmetrischen Basen mit N'ol- und N'aminslfs. sind unlöslich, combiniren sich indessen leicht mit

einem zweiten Molecül Amin oder Phenol. Während es bei den symmetrischen Basen natürlich gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die ungleichen Componenten mit der Tetrazoverbindung zusammengelegt werden, ist sie bei den unsymmetrischen von besonderer Bedeutung, da isomere Farbstoffe entstehen, je nachdem man zuerst den Componenten a und dann b einführt oder aber umgekehrt verfährt. Die so entstehenden Farbstoffe weichen in ihren Nüancen oft beträchtlich von einander ab. So z. B. färbt der nach Anspruch 3 dargestellte Baumwolle blauviolett, während der isomere nach 4 gewonnene rothviolett anfärbt.

Die Isomerie lässt sich in den Bezeichnungen wie folgt ausdrücken:

n. 1. 4. N'olslfs.. OH [azo-Anilin-Formaldehyd-Dianisidin-azo] n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. und

n. 1. 4. N'aminslfs.. NH_2. ind. [azo-Anilin-Formaldehyd-Dianisidin-azo] n. 1. 4. N'olslfs.. OH.

Pat. 86 450, (M.): Fbst. aus Diamidophenylazimidazol, s. S. 592.

III. Art: n. OH (a. m. a) n. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Farbst. auf der Faser. —

Pat. 69 155, (By.): Desgleichen.

Pat. 71 015, (By.): Desgleichen.

Pat. 82 694, (C.): V. v. D. von Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolslfs. Achter Zus. z. Pat. 55 648 (S. 462) vom 13. Oct. 7. März 1893; 22. Juli 1895.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem im Pat. 55 648 geschützten Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolslfs., darin bestehend, dass an Stelle von Tetrazodiphenyl u. s. w. hier das Tetrazodiphenylamin mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolslfs. in alkalischer oder in saurer Lösung verbunden wird.

2. Neuerung in dem durch Pat. 55 648 und dessen Zusätzen geschützten Verfahren zur Herstellung von gemischten Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolslfs., darin bestehend, dass man an Stelle von Tetrazodiphenyl u. s. w. hier das Tetrazodiphenylamin mit einer Azogruppe an γ-Amidonaphtolsulfos. (in alkalischer Lösung) und mit der anderen Azogruppe an $\alpha_1 \alpha_4$- $\beta_2 \beta_3$-Amidonaphtoldislfs. H in alkalischer Lösung, $\alpha_1 \alpha_4$-Naphtolsulfosäure, Dioxynaphtalinslfs. S, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, $\alpha_1 \beta_3$- oder $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminslfs. bindet.

Das Herstellungsverfahren ist demjenigen des Hauptpatentes analog. In ihren Eigenschaften gleichen die (a. m. a) Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenylamin durchaus den Farbstoffen aus Benzidin; ihre Nüance ist etwas

bläulicher; sie sind durchweg leichter löslich und zeichnen sich aus durch ihr Verhalten beim Diazotiren und Entwickeln auf der Faser. Hierbei scheint die salpetrige Säure nicht nur die Amidogruppe der 2.8.Amido-n'ol.6.slfs., sondern auch die Imidgruppe des Diphenylamins anzugreifen. Die Waschechtheit jener Entwickelung und ihre Luft- und Lichtechtheit sind besser als die des entwickelten Diaminschwarz. Characteristisch für diese Farbstoffe ist ihre Fähigkeit, sich beim Behandeln mit Oxydationsmitteln auf der Faser dunkler zu färben, eine Eigenschaft, die von wesentlichem Vortheil ist, wenn sie zum Grundiren von Anilinschwarz verwandt werden.

Der Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazodiphenylamin, 1 Mol. γ-Säure und 1 Mol.:

2.8. Amidonaphtol. 6. slfs.,	alkalisch gekuppelt,	färbt:		schwarzblau,
1.8. Amidonaphtol 3.6. dislfs.	„	„	„	blau,
1.4. Naphtolslfs.	„	„	„	rothblau,
1.8. Dioxynaphtalinslfs. S	„	„	„	graublau,
m-Phenylendiamin	„	„	„	schwarz,
m-Toluylendiamin	„	„	„	schwarz,
1.6. Naphtylaminslfs.	„	„	„	violettschwarz,
1.7. Naphtylaminslfs.	„	„	„	violettschwarz,
2.8. Amidon'ol. 6. slfs.,	sauer gekuppelt,	färbt:		rothblau.

Pat. 86 828, (C.): V. z. D. v. Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolslfs. — Neunter Zusatz zu Pat. 55 648 (S. 462) vom 31. Oct. 1889. 2. Sept. 1893; 6. Mai 1896.

Patentanspruch: Neuerung in dem durch Pat. 55 648 und dessen Zusätzen geschützten V. z. H. v. gemischten Disazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure, darin bestehend, dass man den Zwischenkörper aus Tetrazodiphenylamin und γ-Amidonaphtolsulfosäure, statt mit den im Patentanspruch 2 des Pat. 82 694 (S. 620) genannten Körpern, hier mit α- oder β-Oxynaphtoësäure vereinigt.

n.2.8. Amidon'ol. 6. slfs.. NH_2. OH. db. [azo-Diamidodiphenylamin-azo]
n.1. (od. 2.) Oxynaphtoësäure. OH färben violett- bez. blauschwarz.

IV. Art: n. NH_2 (a.m.a) n'. NH_2. Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 39 756, (A.): Tetrazostilben oder -fluoren wird zusammengelegt mit je 2 verschiedenen Molecülen der nachbenannten Componenten: 1. oder 2. Naphtylamin oder Naphtylaminsulfosäuren (S. 603).

Pat. 40 575, (L.): Fbst. aus Diamidostilbendisulfosäure (S. 617).

Pat. 47 026, (A.): Tetrazostilben wird mit 1 Mol. 2. Naphtylamin. 3.6. dislfs. zu einem Zwischenkörper zusammengelegt, und dieser dann weiter gekuppelt mit 1. oder 2. Naphtylamin, 1.4., 1.5., 2.6., oder 2.7. Naphtylaminslfs.

Pat. 50 783, (D.): Tetrazodibenzylbenzidin oder Tetrazodibenzyltolidin (s. S. 604) wird gekuppelt mit 1 Mol. 1.4. Naphtylaminslfs. und 1 Mol. 2.6. Naphtylaminslfs.

Pat. 65 262, (By.): Tetrazostilben und Tetrazostilbendislfs. werden zusammengelegt mit je 1 Mol. Clèves 1.3., 1.6. oder 1.7. Naphtylaminslfs., und die Zwischenproducte dann verbunden mit: 1. Naphtylamin 1.2. N'aminslfs., Aethyl. 2. n'amin. 7. slfs., Phenyl- und Tolyl. 2. naphtylaminslfs. (S. 555).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Pat. 68 237, (M.): Fbst. aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol + 1 Mol. 1.4. Naphtylaminslfs. und 1 Mol. 2.6. N'aminslfs.

Pat. 70 983, (M.): Desgl. aus Diamidophenylbenzimidazol.

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Fbst. auf der Faser.

Pat. 74 726, (By.): Desgl.

Pat. 86 450, (M.): Fbst. aus Diamidophenylazimidobenzol (S. 592).

V. Art: n. NH_2 (a. m. a) n. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 65 262, (By.): Tetrazostilben und Tetrazostilbendislfs. werden mit je 1 Mol. der Clèveschen 1.3., 1.6. oder 1.7. Naphtylaminslfs. vereinigt, und die entstandenen Zwischenproducte verkettet mit 1.8., 1.5., 2.7. Amidonaphtol, 1.2. Amidon'oläther, 2.8. Amidonaphtol. 6. slfs., 1.8. Amidonaphtol. 3.6. dislfs. (S. 555).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Pat. 69 155, (By.): Desgl.

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 74 726, (By.): Desgl.

Pat. 82 074, (By.): Fbst. aus 2.8 Amidon'ol. 6. slfs. Vergl. Tabelle S. 521.

Pat. 82694, (C.): vergl. III. Art Fbst. aus Tetrazodiphenylamin (S. 620).

Pat. 86 450, (M.): Fbst. aus Diamidophenylazimidobenzol; vergl. S. 592.

VI. Art: n. NH_2. OH (a. m. a) n'. NH_2. OH. Farbst. I. Ord. (I. 109).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser (S. 581).

Pat. 69 155, (By.): Desgl.

Pat. 82 074, (By.) (S. 521): und 82 694, (C.): vergl. V. Art S. 620.

II. Ordnung: (a.m.a) Disazofarbstoffe II. Ord. (der Pseudodiphenylreihe) (I. 105, 110).

Pat. 59 523, (By.): V. z. E. schwarzer Farbstoffe auf der Faser, darin bestehend, dass man Baumwolle zunächst vorfärbt mit den Farbstoffen aus Tetrazostilben, 1 Mol. irgend eines nicht diazotirbaren Componenten und 1 Mol. derjenigen Amidonaphtolsulfosäure, welche entsteht beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren zu erhaltenden Naphtylamintrisulfosäure, dann die Waare mit schwach sauren Lösungen von Nitriten, und nach dem Waschen mit alkalischen oder essigsauren Bädern von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren behandelt (S. 579).

Pat. 65 262, (By.): Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf der Baumwollfaser.

Pat. 67 261, (By.): Desgl. (S. 581).

Pat. 69 155, (By.): Desgl. mittelst (a.m.a) Disazofarbstoffen, welche diazotirbare Clèvesche 1.3., 1.6., oder 1.7. Naphtylaminslfs. im Molecül enthalten.

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 73 460, (C.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin (S. 408).

III. Ordnung: (a.m.a) Disazofarbstoffe III. Ord. (der Pseudodiphenylreihe) (I. 105, 110).

Pat. 45 789, A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. (?) 18 kg des Farbstoffes, erhalten durch Kuppelung von 1. Naphtylamin mit dem Tetrazoderivat aus reducirtem Dinitrobenzyl, werden in 4000 l Wasser suspendirt und in der Kälte mit 46,8 l einer Lösung von salpetrigsaurem Natron von 31 % und 35,5 l käuflicher Salzsäure diazotirt. Die so erhaltene Tetrazodisazoverbindung löst sich nicht mehr, wie die nicht diazotirte Verbindung, mit rother Farbe in Alkalien. Man lässt sie einlaufen in eine sodaalkalische Lösung von 45,9 kg 2. Naphtol. 3. 6. dislfs., 6 Stunden lang rühren und salzt nun aus. Man gewinnt so einen violettblau fär-

benden Azofarbstoff III. Ordnung. An Stelle des angewandten Componenten kann man auch verwenden 2.6.N'olslfs., 1.4.N'olslfs., Resorcin oder Phenol.

Pat. 53 799, (By.): Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser, indem man vorfärbt mit der Combination aus Tetrazostilben und 2 Mol. 2.8.Amidonaphtolsulfosäure, nun tetrazotirt und nach dem Spülen combinirt mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren (S. 577).

Pat. 59 290, Joh. Rud. Geigy in Basel: Polychromin B (s. S. 595): b.Anilin.NH_2.db. [azo-Diamidostilbendislfs.-azo] b.Anilin.NH_2.db. lässt sich auf der Faser tetrazotiren, wobei die rothbraune Färbung zunächst schwarz, darauf braun wird; dann erst wird die Waare in die „Entwicklungsbäder" gebracht.

Pat. 59 523, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser, indem man vorfärbt mit dem Farbstoff aus 1 Mol. Tetrazostilben und 2 Mol. derjenigen Amidon'oldislfs., welche beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des Pat. 38 281 erhältlichen Naphtylamintrislfs. entsteht, dann die gefärbte Waare mit salpetriger Säure behandelt und nun mit geeigneten Substanzen combinirt (S. 589).

Pat. 65 262, (By.): Desgl. mit Hülfe der Farbstoffe aus 1 Mol. Tetrazostilben oder -azostilbendislfs. und je 2 Mol. der Clèveschen 1.3., 1.5. oder 1.7.Naphtylaminslfs.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Pat. 69 155, (By.): Desgl.

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 73 460, (C.): Desgl. aus (a.m.a) Disazofbst. und Amidodiphenylamin (S. 408).

V. Klasse: Disazofarbstoffe (I. 78, 110).

I. Unterklasse: Primär symmetrische Disazofarbstoffe (I. 111, 112).

I. Hauptordnung: (b.az.b) Disazofarbstoffe (I. 112).

Da nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Patenten, die fast ausschliesslich der III. Fam. (I. 113) zuzurechnen sind, der I. Hauptordnung angehören, so soll hier nicht weiter gegliedert werden; zumal auch ihre Bedeutung für die chem. Technologie — mit Ausnahme der Poirrierschen

Azoxyfbst. eine recht untergeordnete ist und sein wird. — (b . az . b) . Fbst. sind beschrieben in

Pat. 40 740, (A.): V. z. D. v. Azofarbstoffen, die Baumwolle direct im Seifenbade rothviolett bis blau färben. Vom 2. Dec. 1886.

Patentanspruch: V. z. D. v. Azofarbstoffen, die Baumwolle direct im Seifenbade rothviolett bis blau färben, durch Combination der Tetrazoverbindung von Nietzki's symmetrischem p-Diamidoazobenzol mit 2 Mol. 1 . Naphtylaminslfs., 1 . Naphtolmonoslfs. und 2 . Naphtoldislfs. R.

Das Diamidoazobenzol wird nach Nietzki Ber. 17, 345 erhalten, wenn man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem p-Diazoacetanilid mit Anilin versetzt und die sich abscheidende, hochgelb gefärbte Diazoamidoverbindung durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 40° in die entsprechende Amidoazoverbindung umwandelt. Man entfernt nach vollendeter Reaction mit verdünnter Salzsäure den Anilinüberschuss und gewinnt zunächst das bei 212° schmelzende Acetyldiamidoazobenzol bez. sein salzsaures Salz, welches man dann weiter durch Verseifen in das freie Diamidoazobenzol: $NH_2 . C_6H_4 . n = n . C_6H_4 . NH_2$ überführen kann. — Löst man 2,12 kg desselben unter Zusatz von 5 kg Salzsäure 20° B. in 100 l Wasser, fügt circa 1,4 kg Nitrit in 10 l Wasser hinzu, so erhält man das leicht lösliche salzsaure Tetrazoazobenzol: Cl $[n = n . C_6H_4 . az. C_6H_4 . n = n]$ Cl. Es lässt sich mit Componenten zu substantiven Disazoazofarbstoffen zusammenlegen, die sich von den entsprechenden Benzidinfarbstoffen, infolge des Mehrgehaltes einer Azogruppe, durch ihre blauere Nüance unterscheiden. Während z. B. n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. (Congoroth) ungebeizte Baumwolle roth färbt, färbt die Combination:

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Diamido-azo-benzol-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind.

schön rothviolett.

Der mit 1 . N'olslfs. dargestellte Farbstoff tingirt Pflanzenfaser violett, der mit 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. blau.

Pat. 44 045, Alcide François Poirrier und Daniel Auguste Rosenstiehl in Paris. — V. z. D. v. gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin. Vom 27. Juli 1887 ab. Ausgelegt den 24. Oct. 1887; ertheilt den 6. Juni 1888.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Azoxyanilin aus Metanitranilin und von Azoxytoluidin aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin durch Reduction in alkalischer Lösung mittelst Zinkstaubes.

2. V. z. D. v. Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1 erhaltenen Azoxyanilins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure, α-Naphtylamin oder Metatoluylendiamin.

3. V. z. D. v. Farbstoffen durch Combination der Diazoverbindung des nach Anspruch 1 erhaltenen Azoxytoluidins mit α-Naphtolsulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz), Resorcin, Naphthionsäure, Phenol oder α-Naphtylamin.

Der wichtigste der aus Azoxytoluidin dargestellten (a.m.a) Disazofarbstoffe ist das durch seine grosse Schönheit ausgezeichnete St. Denisroth; Rouge de St. Denis: (P.), (K.); Patent-Rock Scarlett: (Br. S.); Dianthin: (Br. S.). Einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4$) in 1200 l Wasser und 144 kg Aetznatron (36° B.) setzt man in kleinen Mengen Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, den man aus verdünnter Salzsäure reinigt. 8 kg dieses Reductionsproductes werden in 35 kg Salzsäure von 20° B. gelöst und durch Verdünnen mit Wasser auf 600 l gestellt. Man fügt circa 4,7 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser unter guter Kühlung hinzu und lässt die erhaltene Lösung von Tetrazoazoxytoluol einlaufen in eine Lösung von 16,3 kg 1.4.N'olslfs. in 2000 l Wasser. Nach gutem Verrühren fügt man 100 kg Natriumcarbonat hinzu und lässt so lange stehen, bis die Kuppelung beendet ist. Der Farbstoff lässt sich leicht ausfällen. Er wurde 1887 von Rosenstiehl & Nölting dargestellt und ist also das Natronsalz der Verbindung: n.1.4.N'olslfs..oh [azo-Diamido-azoxytoluol-azo] n.1.4.N'olslfs..oh.

Zum Rothfärben der Baumwolle dient folgende von Horace Koechlin vorgeschlagene Methode: Der Stoff wird zunächst durch ein Bad gezogen, welches im Liter 150 g Magnesiumsulfat und 50 g Kalialaun enthält (foulardirt), getrocknet und passirt nun während 2—3 Minuten ein zweites Bad, welches auf 1 l Wasser 50 g Zinkvitriol und 100 ccm Natronlauge 38° B. enthält. Dann wäscht man und färbt aus in einem Bade, welches für 1 m Stoff 2—3 g Farbstoff in 2½ l Wasser, 400—500 g Kochsalz und 5 g Kalk enthält. Man erwärmt langsam auf 80° C. und färbt bei dieser Temperatur ½ Stunde aus, wäscht und trocknet. Leider sind die Färbungen sehr lichtunecht; man kann sie echter machen durch nachträgliche Behandlung mit Kupfersalzen. Beim Färben sind Zinngefässe zu vermeiden. Man avivirt die gefärbte Waare, indem man sie durch ganz verdünnte Schwefelsäure zieht, wäscht und trocknet. — Rouge de St.-Denis ist ein in Wasser mit rother Farbe lösliches rothes Pulver. Aus seiner

wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen rothen, Natronlauge einen ziegelrothen Niederschlag. In Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, Wasserzusatz erzeugt eine rothe Fällung. — Sch.-Jul. III. 259; Lehne Nr. 116; Handb. 602; Hummel-Kn. 312; Nietzki 73; Schultz, Chem. II. 2, 1050; Leipz. Monatsschr. f. Textilindust. 1889, (4) 279; Nölting Färberzg. 1. 106; Friedl. II. 437; Lefèvre 381, 416, 481, 482; Engl. Pat. 9315/1887; 5736/1890; 19 891/1892.

Pat. 44 269, Kl. 22, Alcide François Poirrier & Daniel Rosenstiehl in Paris. — V. z. H. v. Azofarbstoffen aus Dinitrobenzyl als Ausgangsproduct. Vom 28. Aug. 1887 ab. Ausgelegt den 15. März 1888; ertheilt den 4. Juli 1888.

Patentanspruch: Das V. z. D. v. Farbstoffen, bestehend in der Combination des Polyazoderivates des durch Reduction des Dinitrobenzyls in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Productes mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Naphthionsäure, β-Naphtol-α-dislfs. und α-Naphtol-α-monoslfs.

Was für ein Körper bei der alkalischen Reduction des Dinitrobenzyls entsteht, ist noch nicht erkannt worden, da es nicht gelang, die diazotirbaren Producte zu isoliren. Die Reduction geschieht in folgender Weise: 5 kg des nach den Angaben von Zagumenny (Ber. 1872, 1100) dargestellten Dinitrobenzyls werden in 50 l Wasser mit 23 kg Natronlauge von 36° B. gemischt, das Gemisch zum Sieden erhitzt, und langsam 10 kg Zinkstaub eingetragen, wodurch Entfärbung eintritt. Hierauf giesst man das Ganze in 65 kg Salzsäure von 20° B., lässt $^1/_2$ Stunde kochen, neutralisirt mit etwa 22,6 kg Soda calc. und filtrirt. Das Zinkcarbonat wäscht man mehrere Male mit heissem Wasser, concentrirt die gesammelten Flüssigkeiten und verwendet sie zur Darstellung der Azofarbstoffe. Zur Diazotirung nimmt man von der Lösung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12,1 kg des Amidoderivates entspricht. Man setzt 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg Nitritlösung (33 % $NaNO_3$) einfliessen. Durch Combination mit 1.4.N'olslfs. entsteht ein rother, mit m-Phenylendiamin ein rothbrauner, mit Diphenylamin ein orangegelber, mit 1. Naphtylamin ein rothvioletter, mit 1.4. Naphtylaminslfs. ein brauner und mit 2.Naphtol.3.6.dislfs. ein violetter Farbstoff. Alle diese Combinationen färben Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen oder sauren an.

Pat. 44 554, A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von (b.az.b) Disazoazofbst. dienen das bei 78° C. schmelzende Nitrotoluidin, und das bei 123° C. schmelzende Nitro-

xylidin. Aus ihnen werden durch alkalische Reduction mittelst Zinkstaub m-Diamidoazoxytoluol und Diamidoazoxyxylol gewonnen. Diese beiden Körper gehen durch Behandlung mit salpetriger Säure in Tetrazoverbindungen über, die gekuppelt werden mit Resorcin — m-Phenylendiamin — 1 . 4 . oder 2 . 6 . Naphtolslfs. oder 2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs., 1 . Oxynaphtoësäure — 1 . Naphtylamin, 1 . 4 . oder 2 . 6 . N'aminslfs.

Pat. 45 789, Poirrier & Rosenstiehl in Paris. Fbst. aus Dinitrobenzyl als Ausgangsmaterial. (?)

Pat. 51 363, Poirrier und Rosenstiehl in Paris: Acid and Milling Scarlett ist das nach dem Verfahren dieses Pat. hergestellte von Rosenstiehl & Nölting erfundene Natriumsalz der Combination: n . 1 . 4 . Naphtolslfs. . OH [azo-Diamidoazoxytoluol-azo] n . 2 . Naphtol . 3 . 6 . disulfosäure . OH. Es kommt als dunkelrothes, in Wasser roth, in concentrirter Schwefelsäure blauroth lösliches Pulver in den Handel, welches Wolle im sauren Bade walk- und reibecht scharlachroth anfärbt. — Sch.-Jul. III. 260.

Dem vorstehenden Farbstoff ähnlich ist das Rock Scarlet Y S. Es unterscheidet sich von ihm nur dadurch, dass an Stelle der 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs. — 2 . N'ol steht. — Engl. Pat. 19 891/1892. Es ist ein rothes, in heissem Wasser schwer lösliches Pulver, welches mit conc. Schwefelsäure eine blaurothe Lösung giebt, und dient zum Rothfärben von Walkwaaren. — Sch. Jul. III. 258.

Pat 54 529, Poirrier & Rosenstiehl in Paris. Combination der Tetrazoverbindungen des Azoxybenzols, Azoxy-o-toluols und Azoxy-p-toluols mit Salicylsäure, o-, m- oder roher Kresotinsäure.

Pat. 56 456, Société anonyme des matières colorantes u. s. w. Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen durch Paarung der Diazoverbindungen von p-Nitranilin mit 1 . 4 . N'olslfs. oder 2 . N'ol . 3 . 6 . dislfs., von m-Nitranilin, von den Nitro-o-toluidinen vom Sp. 107 und 127° C., vom Nitro-p-toluidin vom Sp. 78° C. und vom Nitroxylidin vom Sp. 123° C. mit 1 . 4 . N'olslfs., und Reduction der so dargestellten (inact. b) n . OH . Farbstoffe mittelst Zinkstaub, arseniger Säure, Traubenzucker, Formaldehyd, Zinn, oder Zinnoxydul in alkalischer Lösung.

Pat. 63 567, Dan. Aug. Rosenstiehl in Paris erhält aus den Azoxyfarbstoffen Poirriers durch Behandlung mit Schwefelsäure zwischen 40 und 100° C. (b . az . b) Disazoazofarbstoffe, welche sich ableiten von dem Oxyazodiamin:

NH_2—⟨ ⟩—n = n—⟨ ⟩—NH_2

OH

Als Componenten dienten 1.4.N'olslfs., 2.N'ol.3.6.dislfs. und 1.4.N'aminslfs.

Pat. 72 391, (A.): Tetrazoazobenzol + 2 Mol. 1.N'ol-ε-disulfosäure, 1.N'ol-δ-dislfs., 1.8.Dioxyn'alin.3.slfs., 1.8.Dioxyn'alin.4.slfs. oder 2.8.Amidon'ol.6.slfs.

Pat. 72 392, (A.): Die Tetrazoverbindung von [act. b.p-Phenylendiamin-azo] b.p-Xylidin.NH_2.db. wird zusammengelegt mit 1.4.N'olslfs., 2.N'ol.3.6.dislfs. oder 2.8.Amidon'ol.6.slfs. — Die Diamidoazobase kann aus dem entsprechenden Nitroproduct: [inact. b.p-Nitranilin-azo] b.p-Xylidin.NH_2.db. durch Reduction mit Schwefelalkalien gewonnen werden. Sie bildet bronceglänzende Blättchen vom Sp. 160—162° C., ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. In Alkohol und Benzol löst sie sich leichter mit gelbrother, in verdünnter Säure mit dunkelrother Farbe.

Pat. 78 937, (By.): vergl. n.OH (aa) n'.OH.Fbst. S. 398 und 512.

Pat. 83 216, (A.): V. z. D. eines Trisazofarbstoffes aus Homologen des Diamidoazobenzols. Dritter Zusatz zu Pat. 40 740 (S. 625) vom 2. Dec. 1886. 10. April 1894; 17. Sept. 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 72 392, bestehend in dem Ersatz der dort genannten Sulfosäuren durch die Amidonaphtoldisulfosäure H.

Wie in Pat. 72 392 so gelangt auch hier zur Verwendung die Tetrazoverbindung des [act. b.p-Phenylendiamin-azo] b.p-Xylidins.NH_2.db. (bezeichnet als p-Amidobenzol-azo-p-xylidin).

9,6 kg desselben werden in 28,8 kg conc. Salzsäure gelöst. Die abgekühlte Lösung diazotirt man mittelst 5,6 kg Nitrit in 80 l Wasser und lässt dann unter gutem Rühren einlaufen in eine Lösung von 30 kg 1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs. und 50 kg Soda in 1000 l Wasser. Nach 12 Stunden wärmt man langsam auf und salzt aus.

Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein Blau, aus welchem sich durch Diazotiren auf der Faser und Combiniren mit geeigneten Körpern graue Töne erhalten lassen, von welchen besonders die mittelst 2.Naphtol gewonnenen sich durch Beständigkeit gegen Licht und Alkalien auszeichnen.

Während Diaminreinblau des Handels (S. 468) (Pat. 74 593 S. 467) durch Behandlung mit Kupfersalzen in ein trübes, unbrauchbares Violett

umschlägt, ist jene Disazoazocombination beständig, und die Färbung wird überdies vollkommen lichtecht.

Pat. 91 507, Société anonyme des Matières colorantes u. s. w. V. z. D. v. Azofarbstoffen, welche vegetabilische Faser in saurem, neutralem oder alkalischem Bade färben. — Zweiter Zusatz zum Pat. 56 456 vom 20. Dec. 1889. 27. April 1895; 15. März 1897.

Patentanspruch: V. zur Umwandlung von Nitroazofarbstoffen, die nur Wolle färben, in Azoxyazofarbstoffe, welche vegetabilische Fasern färben, darin bestehend, dass nach dem Verfahren des Hauptpat. 56 456 die Nitroazokörper, welche durch Paarung der Diazoverbindung von

p-Nitranilin mit Amidonaphtoldislfs. G, Dioxynaphtalinmonoslfs. S, Amidonaphtoldislfs. H oder Chromotropsäure (Färbung: schwarz, bez. blau, bez. blau, bez. violett);

p-Nitro-o-toluidin (Sp. 127°) mit Amidonaphtoldislfs. H oder Dioxynaphtalinmonoslfs. S (Färbung in beiden Fällen blau);

m-Nitro-o-toluidin (Sp. 107°) mit Amidonaphtoldislfs. G (Färbung: braunroth)

erhältlich sind, mit alkalischen Reductionsmitteln behandelt werden, z. B. mit Traubenzucker, arseniger Säure oder Schwefelnatrium.

Beispiel: Der Farbstoff:

auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. [azo-Diamidoazoxybenzol-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db.

wird folgendermaassen dargestellt: 13,8 kg p-Nitranilin werden in üblicher Weise diazotirt und in alkalischer Flüssigkeit mit 24 kg 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. G gepaart. Sobald die Kuppelung beendet ist, setzt man, ohne den gebildeten Farbstoff abzuscheiden, Natronlauge von 40° B., dann 13 kg Traubenzucker in concentrirter Lösung hinzu und erwärmt das Ganze auf 40° C. Man erhält die Mischung 4—6 Stunden bei dieser Temperatur, fällt dann mit Kochsalz, filtrirt und trocknet. Der nitrirte Farbstoff, welcher braun war und nur Wolle färbte, färbt nun Baumwolle substantiv schwarz.

II. Hauptordnung: (n . az . n) Disazoazofarbstoffe (I. 112, 113).

Bisher ist nur ein einziges Patent bekannt geworden, nach dessen Verfahren Farbstoffe dieser Hauptordnung hergestellt werden können, und zwar:

Pat. 79 910, (C.): V. z. D. v. Polyazofarbstoffen, welche sich aus der $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β-slfs. ableiten. — 7. Juni 1893; 15. Febr. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Wolle und Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen, welche sich von $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-β_3- (bez. -β_4-) sulfosäure ableiten, darin bestehend, dass die $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β-sulfosäure des Pat. 74 177 diazotirt, mit einem Phenol oder Amin combinirt, das Product verseift, diazotirt und mit γ-Amidonaphtolsulfosäure combinirt wird.

2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass $\alpha_1 \alpha_2$-Amidoacetnaphtalid-β_3- (bez. -β_4-) sulfosäure diazotirt, mit β-Naphtol, α-Naphtol-α-monoslfs., $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalinslfs., α-Naphtylamin, $\alpha_1 \beta_3$-Naphtylaminslfs. oder $\alpha_1 \beta_4$-Naphtylaminslfs. combinirt, dann verseift, diazotirt und wiederum mit einem bez. zwei Molecülen γ-Amidonaphtolslfs. combinirt wird.

Die (n) Disazofarbstoffe der 1 . 4 . Naphtylendiamin . 6 . slfs. lassen sich ebenso wie diejenigen des p-Phenylendiamins nur auf einem Umwege gewinnen, da schon in der Kälte die salpetrige Säure zersetzend auf die Diamidosulfosäure einwirkt. Man erhält sie indessen leicht, wenn man die 1 . 4 . Amidoacetnaphtalid . 6 . slfs. des Pat. 74 177 diazotirt, dann nach erfolgter Azocombination verseift, wieder diazotirt und zum zweiten Male combinirt. War die erste Combination mit einem Phenol erfolgt, so wird bei der zweiten Diazotirung eine Diazoazoverbindung erhalten, aus der Disazofarbstoffe vom einfachen Typus: $R' [n = n . C_{10}H_5 . SO_3H . n = n] R''$ entstehen; war jedoch die erste Combination mit einem diazotirbaren Amin vorgenommen, so entsteht bei der zweiten Diazotirung eine Tetrazoazoverbindung, die Farbstoffe vom Typus: $R' \{n = n . R . az . C_{10}H_5 . SO_3H . n = n\} R'$ liefert.

Gegenüber den einfachen und gemischten Farbstoffen des 1 . 4 . Naphtylendiamins sind diejenigen des Pat. 79 910 bemerkenswerth durch ihre hervorragende Lichtechtheit. Ausserdem ist durch Einführung einer Sulfogruppe in die heteronucleare β-Stellung die Affinität zur Wollfaser bedeutend erhöht, ohne dass andererseits die baumwollfärbende Eigenschaft der Producte verloren geht. Diese Farbstoffe finden daher vortheilhaft als Halbwollfarbstoffe Verwendung.

Darstellung eines (n . az . n) Disazoazofarbstoffes:

Zu der aus 30,2 kg 1 . 4 . amidoacetnaphtalid . 6 . sulfosaurem Natron erhaltenen Diazoverbindung lässt man eine 50° C. warme Lösung von 14,3 kg 1 . Naphtylamin in 12 kg Salzsäure (21° B.) und 250 l Wasser einlaufen. Bei gutem Rühren vollzieht sich die Kuppelung in circa

12 Stunden. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltrirt und mit 500 l einer 10%igen Natronlauge 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

Zu der stark angesäuerten Lösung giebt man alsdann 14 kg Nitrit und lässt 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (12—15° C.) rühren. Die entstandene Tetrazoverbindung wird in eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg 2.Amido.8.naphtol.6.sulfosäure eingetragen. Der neue Farbstoff scheidet sich aus. Er färbt animalische und vegetabilische Faser blauschwarz.

Die besonderen Nüancen der im Patentanspruch genannten Combinationen ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

1.4. Amidoacetnaphtalid.3.(bez. 4.) sulfosäure diazotirt und combinirt mit		dann verseift, diazotirt und tetrazotirt und combinirt mit 2.Amido.8.n'ol. 6.slfs. γ
2.Naphtol		rothblau
1.Naphtol.4.sulfosäure		desgl.
1.8.Dioxynaphtalinsulfosäure		blau
1.Naphtylamin	(diazotirbar)	blauschwarz
1.6.Naphtylaminsulfosäure	(diazotirbar)	desgl.
1.7.Naphtylaminsulfosäure	(diazotirbar)	desgl.

II. Unterklasse: Primär unsymmetrische Disazoazofarbstoffe.
(I. 111, 113, 114.)

I. Hauptordnung: (b.az.n) Disazoazofarbstoffe (I. 114, 115).

I. Ord.: (b.az.n) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 115).

I. Familie: ungem. und gem. (b.az.n) Disazoazofarbstoffe I. Ordnung (I. 115, 116).

Es ist auffallend, dass von diesen so glatt herzustellenden Farbstoffen von den Patentinhabern keine Repräsentanten in den Handel gebracht werden, trotzdem sich die hierher gehörenden Combinationen durch eine Reihe von guten Eigenschaften, wie z. B. besonders gute Waschechtheit und hervorragende Lichtechtheit auszeichnen, und die Herstellungskosten diejenigen anderer substantiver Farbstoffe mit ähnlichem Werth nicht über-

schreiten dürften. Eine Gliederung der wenigen hierher gehörenden Patente in Unterfamilien, Gattungen und Arten, wie in der „Systematik“, findet hier nicht statt.

Pat. 65 834, Kl. 22, Dahl & Co. in Barmen. V. z. D. eines blauschwarzen, substantiven Trisazofarbstoffes aus Amidobenzol-azo-naphtylamin und Naphtylendiaminslfs. Vom 27. März 1892 ab. Ausgelegt am 21. Juli 1892; ertheilt den 28. Oct. 1892.

Patentanspruch: V. z. D. eines blauschwarzen, substantiven Trisazofarbstoffes, darin bestehend, dass man die aus p-Amidobenzolazo-α-Naphtylamin entstehende Tetrazoverbindung auf 2 Mol. Naphtylendiaminslfs. ($NH_2 : SO_3H . NH_2 = 1:4:6$) einwirken lässt.

Die 1.6.Naphtylendiamin.4.slfs. entsteht aus der Dahl'schen 1.N'amin.4.6.dislfs., wenn man diese durch Verschmelzen mit Alkalien in die 1.Amido.6.n'ol.4.slfs. überführt und letztere mit Ammoniak unter Druck auf etwa 180^0 C. erhitzt. Die freie 1.6.Naphtylendiamin.4.slfs. ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; ihr Ammoniumsalz ebenfalls, es krystallisirt aus Wasser in prächtig glänzenden Blättchen.

[act. b. p-Phenylendiamin-azo] n.1.Naphtylamin. NH_2. db.,

auch bekannt unter dem Namen: Meldola'sche Base, lässt sich in stark salzsaurer Lösung leicht in eine Tetrazoverbindung überführen. Man verfährt folgendermaassen: 25 kg der feinst vermahlenen Diamidoazoverbindung oder besser noch: entsprechende Mengen der nicht getrockneten, noch feuchten Base werden mit dem gleichen Gewicht Wasser und 60 kg Salzsäure angerührt und mittelst etwas mehr als 14 kg Natriumnitrit unter Eiskühlung tetrazotirt. Nach mehrstündigem Rühren giebt man die nun mit Wasser verdünnte, braungelbe Lösung zu einer mit 60 kg Soda alkalisch gehaltenen Lösung von 52 kg Naphtylendiaminslfs. Der Farbstoff bildet sich langsam und fällt zum grössten Theil aus. Man filtrirt nach 6stündigem Rühren. Er färbt Baumwolle im schwach alkalischen Bade intensiv schwarz. Die Farbe lässt sich durch Diazotiren auf der Faser und Combination mit m-Phenylendiamin in ein tiefes Reinschwarz überführen. — Engl. Pat. 4110/1892.

Pat. 67 258, (D.): Das V. z. D. v. Disazoazofarbstoffen ist ähnlich dem des vorhergehenden. Die Meldola'sche Base wird tetrazotirt und mit 2 Mol. 2.8.Amidon'ol.6 slfs. zusammengelegt. Der Farbstoff ist ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in heissem Wasser mit braunvioletter Farbe löst, Baumwolle im Kochsalz- und Wolle im schwach sauren Bade blauviolett anfärbt.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 71 202, Gesellschaft für chem. Industrie (S. 348). Die Farbstoffcombination:

n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 . slfs. $(OH)_2$ { [azo . act. b . p-Phenylendiamin . az.] n . 1 . N'amin-azo } n . 2 . 8 . Dioxy . 3 . naphtoë . 6 . slfs. . $(OH)_2$

wird erhalten, indem man 6,5 kg [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. unter Zusatz von 16 kg Salzsäure in möglichst wenig warmem Wasser löst, die Lösung kühlt und langsam mit einer 10⁰/₀igen Lösung von ca. 3,5 kg Nitrit versetzt. Nach mehrstündigem Rühren hat sich die Tetrazoazoverbindung gebildet, die, in sodaalkalischer Lösung mit 16,4 kg nigrotinsaurem Natron gekuppelt, obigen Farbstoff liefert. Er färbt chromirte Wolle im essigsauren Bade grau bis schwarz, ungebeizte Baumwolle intensiv blauschwarz.

Pat. 78 937, (By.): vergl. n . OH (aa) n' . OH . Fbst. S. 398. n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH { azo- b . p-Phenylendiam. . az. n . 1 . N'amin-azo } n . 1 . 8 . Aethoxy-n'ol-α-slfs. . OH: 30,4 kg [inact. b . Amidoacetanilid-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. (dargestellt gemäss Verf. des Pat. 42 011, S. 394) werden in die Diazoverbindung verwandelt. Alsdann lässt man ihre Lösung in eine mit 15 kg Soda versetzte Lösung von 32 kg des neutralen Natronsalzes der 1 . 8 . Aethoxyn'ol-α-slfs. einfliessen. Nach 6 Stunden ist der Farbstoff gebildet; man spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und combinirt mit 27 kg 1 . 4 . n'olslfs. Natron gelöst in 500 l Wasser + 15 kg Soda. Dann wird aufgewärmt, ausgesalzen u. s. w. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in blaugrauen Tönen.

Pat. 80 421, (A.): V. z. D. von Azofarbstoffen aus p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin. 17. Dec. 1891; 11. März 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalins combinirt mit 2 Mol. der nachgenannten Sulfosäuren: Naphthionsäure, β-Naphtylaminmonoslfs. Brönner, α-Naphtol-α-monoslfs. Névile-Winther, α-Naphtoldislfs. S. (Pat. 40 571), α-Naphtoldislfs. ε (Pat. 45 776), Dioxynaphtalinmonoslfs. S (Pat. 67 829), β-Naphtoldislfs. R, γ-Amidonaphtolmonoslfs. (Pat. 53 076), Amidonaphtoldislfs. (Pat. 53 023), Amidodioxynaphtalinmonoslfs. (Pat. 53 023).

2. V. z. D. von gemischten Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol. der im Anspruch 1 genannten Tetrazoverbindung zuerst mit 1 Mol. Naphthionsäure oder α-Naphtol-α-monoslfs. zu einem Zwischenproduct ver-

bindet und dieses dann weiter mit 1 Mol. α-Naphtol-α-monoslfs. bez. γ-Amidonaphtolmonoslfs. (Pat. 53076) combinirt.

Die schon oben mehrfach genannte Meldola'sche Base [$NH_2 . C_6H_4 . n = n$] $C_{10}H_6 . NH_2$ (Chem. Soc. S. 43, 432, Jahresber. 1883, 779) kann gewonnen werden aus [inact. b . p-Nitranilin-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. durch Reduction mittelst Schwefelammonium. Dieselbe Base erhält man einfacher, wenn man vom Acet-p-phenylendiamin ausgeht, seine Diazoverbindung in saurer Lösung mit der berechneten Menge α-Naphtylamin combinirt und nun die Acetgruppe durch Erwärmen mit conc. Säuren abspaltet. Diese Base wurde von Meldola als p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin bezeichnet. Er konnte sie durch salpetrige Säure in eine Tetrazoverbindung überführen, deren nicht näher untersuchte Combinationsproducte mit Phenol, Resorcin, den Naphtolen und der 2 . N'ol . 6 . slfs. entweder in Wasser unlöslich waren, oder nach Meldolas Angaben keine färbenden Eigenschaften besassen.

Es hat sich nun im Gegensatz zu den erwähnten Meldola'schen Angaben gezeigt, dass nicht nur beim Combiniren der Tetrazoverbindung des [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . Naphtylamins . NH_2 . db. mit der Schäffer-schen Säure ein wirklicher Farbstoff entsteht, sondern dass man auch, wenn man sie zusammenlegt mit anderen Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine, werthvolle Combinationsproducte erhält, die ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder salzhaltigen Bade wasch- und lichtecht anfärben. Auf Wolle lassen sie sich gleichfalls und zwar in salzhaltiger Flotte fixiren. Die aus dem genannten Diamidoazokörper erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch eine dunklere Nüance als die entsprechenden Combinationen mit anderen Diaminen aus.

Lässt man Nitrit in stark verdünnter, salzsaurer Lösung auf die Meldola'sche Base einwirken, so entsteht eine Diazoverbindung und zwar diejenige, deren freie Amidogruppe im Naphtalinkern steckt, da man gemäss der Bülow'schen Regel (Ber. 30, 983) durch Hinzufügen von Soda oder Acetat zu einer Probe der Diazoflüssigkeit eine Blaufärbung erhält.

Die Darstellung der (b . az . n) Disazoazofarbstoffe wird aus folgendem Beispiel ersichtlich:

26,2 kg [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n. 1. Naphtylamin . NH_2 . db. werden mit 50 kg Wasser und 60 kg Salzsäure 36 % HCl angerührt, so dass man also eine sehr stark saure Lösung erhält, und durch Zusatz von 14 kg Nitrit, in fester Form hinzugefügt, tetrazotirt. Man muss gut von aussen kühlen, damit die Temperatur nicht über 20° C. steige. Die tief orangefarbene Lösung der Tetrazoverbindung giesst man hierauf in eine Lösung

von 63,4 kg krystallisirtem naphthionsaurem Natron in 1000 l Wasser, welcher man einen Ueberschuss von essigsaurem Natron zugefügt hat. Man lässt die Mischung längere Zeit, zum mindesten 3 Tage, stehen, wärmt dann auf, neutralisirt mit Soda und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Baumwolle schwarzviolett.

Will man mit Naphtolsulfosäuren combiniren, so geschieht das zweckmässig in stark sodaalkalischer Lösung. Amidonaphtolsulfosäuren lassen sich sowohl alkalisch als auch schwach sauer zusammenlegen und liefern, je nach der Art der Kuppelung, verschieden färbende und gegen Nitrit reagirende Producte.

Es sind folgende, verschiedenartige (b . az . n) Disazoazofarbstoffe nach dem Verfahren des Pat. 80 421 (S. 634) erhalten worden: 1. ungemischte:

Tetrazoverbindung aus [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. combinirt mit 2 Mol.	färbt ungebeizte Baumwolle
2 . Naphtylamin . 6 . slfs. Brönner	corinthfarben
1 . Naphtol . 4 . slfs. N.-W.	graublau
1 . Naphtol . 4 . 8 . dislfs. S (Pat. 40 571)	blau
1 . Naphtoldislfs. ε (Pat. 45 776)	desgl.
1 . 8 . Dioxynaphtalin . 4 . slfs. S (Pat. 67 829)	grünlichblau
2 . Naphtol . 3 . 6 . dislfs. R	violettblau
2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs. (Pat. 53 076) alkal. combinirt	blauschwarz
2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs. (Pat. 53 076) sauer combinirt	grauviolett
γ-Amidonaphtolslfs. (Pat. 53 023)	blauschwarz
Amidodioxynaphtalinslfs. (Pat. 53 023)	violettschwarz

Die Oxycarbonsäuren liefern nahezu unlösliche Producte.

Ebenso wie Tetrazodiphenyl kann man auch die Tetrazoverbindung des [act. b . p-Phenylendiamin-azo] n . 1 . Naphtylamins . NH_2 . db. zunächst nur mit einem Molecül eines Amins, Phenols, deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu einem Zwischenproduct verbinden, welches also eine freie Diazogruppe enthält und daher noch mit einem zweiten Molecül des gleichen oder eines verschiedenen Amins, Phenols, bez. deren Sulfosäuren combinirt werden kann, z. B.:

26,2 kg der Meldola'schen Base werden nach gegebener Vorschrift (Pat. 80 421) tetrazotirt und in essigsaurer Lösung mit 31,7 kg krystallisirtem Naphthionat gekuppelt, das Zwischenproduct scheidet sich in Form eines dunklen Niederschlages ab. Man giebt dasselbe nach einiger Zeit zu einer bis zum Schluss alkalisch gehaltenen 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . sulfosäure, lässt 24 Stunden lang rühren und arbeitet dann in bekannter Weise auf.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwarzviolett. In analoger Weise erhält man

n . 1 . 4 . N'ylaminslfs. . NH_2 . ind. {[azo- b . p-Ph'endiam . az] n . 1 . N'amin-azo} n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH; färbt graublau;

n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH {[azo- b . p - Ph'endiam . az] n . 1 . N'amin - azo} n . 2 . 8 . n'ol . 3 . slfs. . NH_2 . OH . db.; färbt schwarzblau.

Pat. 80 851, (M.): vergl. (inact. b) n . OH . pr . Farbst. S. 76. Patentanmeldung C. 3949; Friedl. III. 685.

II. Familie: ungemischte und gemischte (b . az . auxo. n) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 117, 118).

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser mit Farbstoffen folgender Art. Man diazotirt Acet-p-phenylendiamin und combinirt dann in alkalischer Lösung mit 1 . 2 . Amidonaphtoläther, 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 oder 7 . slfs., Amidonaphtoxylessigsäure, Amidonaphtoxylessigslfs., 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. oder 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs. Jetzt spaltet man die Acetylgruppe ab, tetrazotirt und combinirt entweder mit 2 Molecülen 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs., oder zunächst nur mit einem Molecül dieses Componenten und dann mit einem zweiten irgend welcher Art. Alle solche Verbindungen lassen sich auf der Faser diazotiren und kuppeln.

Pat. 72 393, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin. Vom 7. Febr. 1892 ab; ausgelegt 4. Juli 1892; ertheilt 25. Oct. 1893.

Patentanspruch: V. z. D. von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins mit je 2 Molecülen α-Naphtol-α-monosulfosäure (Névile-Winther), β-Naphtoldislfs. R. oder γ-Amidonaphtolmonoslfs. (Pat. 53 076) combinirt wird.

[act. b . p - Phenylendiamin - azo] auxo. n . 1 . 2 . Amidoäthoxynaphtalin . NH_2 . O . CH_3 (= p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalin) wird, den Angaben des Pat. zufolge, aus dem entsprechenden p-Nitrobenzolazokörper durch alkalische Reduction mittelst Schwefelnatrium gewonnen. Diesen Diamidoazokörper kann man in eine Tetrazoverbindung überführen. Zu dem Zwecke rührt man 30,6 kg mit 60 l Wasser an, fügt 60 kg conc. Salzsäure hinzu und tetrazotirt mittelst einer 25 %igen Lösung von ca. 14 kg Nitrit. Combinirt man die erhaltene orangegelbe Lösung in sodaalkalischer Lösung z. B. mit 45 kg titrirter 1 . 4 . N'olslfs., so erhält man einen schwer-

löslichen Farbstoff von folgender Zusammensetzung: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH { [azo- b.p-Phenylendiamin-azo] auxo. n.1.Amido . 2 . äthoxynaphtalin . O . C_2H_5 . azo } n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH, der ungebeizte Baumwolle graublau anfärbt.

Lässt man auf das Diamin überschüssiges Nitrit in stark verdünnt salzsaurer Lösung einwirken, so entsteht, namentlich bei kürzerer Einwirkungsdauer, keine Tetrazo-, sondern nur eine Diazoverbindung, und zwar diejenige, in welcher die Amidogruppe des Benzolkerns in die Diazogruppe umgewandelt worden ist. — Vergl. Pat. 72 394 S. 397.

Pat. 81 836, (C.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen aus 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs. Sechster Zusatz zu Pat. 55 648 (S. 462) vom 13. Oct. 1889; 8. Juni 1892; 6. Juni 1895.

Patentanspruch: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 55 648, darin bestehend, dass man 2 Mol. γ-Amidonaphtolslfs. in alkalischer Lösung statt mit Tetrazodiphenyl u. s. w., hier mit den Tetrazoderivaten folgender Substanzen combinirt.

a) des p-Phenylendiamins,

b) des Combinationsproductes aus p-Phenylendiamin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolslfs.,

c) des nach Pat. 38 664 (S. 443) dargestellten Combinationsproductes aus Benzidinslfs. und 1 Mol. 1 . Naphtylamin.

2. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 57 857 (Zus. zu Pat. 55 648), darin bestehend, dass

a) an Stelle von Tetrazodiphenyl hier Tetrazophenylen nach dem Verfahren des Pat. 42 814 (S. 395) mit 1 Mol. 1 . Naphtol . 4 . slfs. und 1 Mol. 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs. in alkalischer Lösung verbunden wird;

b) in den in alkalischer Lösung vorgenommenen Combinationen aus Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. und Dioxynaphtalin, das letztere ersetzt wird durch Dioxynaphtalinmonoslfs. G und S.

Der unter 1c) genannte Farbstoff färbt blauschwarz, der unter 2a) violettschwarz und diejenigen aus dem nachstehenden Diamin in alkalischer Combination mit 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. und Dioxynaphtalin

	G	oder	S
Benzidin	tiefschwarz		blauschwarz
Tolidin	schwarz		desgl.
Diamidoäthoxydiphenyl . .	blauschwarz		schwarzblau
Diamidodiphenoläther . .	blauschwarz		desgl.

Pat. 86 110, (C.): Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von (b . az. . auxo. n) Farbst. benutzt man die Tetrazoverbindung der Combination: [act. b . p-Phenylendiamin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db., indem man auf sie 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. einwirken lässt. Es soll nicht an die n == n-Gruppe des Benzol-, sondern an diejenige des Naphtalinkerns gehen (?). Den entstandenen „Zwischenkörper" lässt man einwirken auf m-Phenylendiamin (s. u.).

II. und III. Ord.: (b . az . n) und (b . az . auxo. n) Disazoazofarbstoffe II. und III. Ord. (I. 118).

Pat. 67 261, (By.): s. I. Ord. S. 581. — Die auf der Faser erzeugten Disazofarbstoffe gehören den höheren Ordnungen dieser Klasse an.

Pat. 73 460, (By.): Desgleichen (S. 408).

Pat. 86 110, (C.): V. z. D. von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolslfs. 29. April 1894; 16. März 1896.

Patentanspruch: V. z. D. von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. nach dem Verfahren der Pat. 57 857 und 64 398, darin bestehend, dass die in Pat. 67 104 beschriebenen Tetrazoverbindungen der allgemeinen Constitution

$$[- n = n . C_{10}H_4 \begin{matrix} - OH \\ - SO_3H \end{matrix} - n = n . P . n = n -]$$

mit einem Molecül γ-Amidonaphtolslfs. (in alkalischer Lösung) combinirt, dann direct oder nach nochmaliger Diazotirung mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin verbunden werden.

An Stelle von P soll hierbei p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl oder Diamidodiphenoläther in Anwendung kommen.

Als Ausgangsmaterialien werden die Tetrazoverbindungen des Pat. 67 104, d. h. die Körper der Zusammensetzung

1. 2.

{[n == n . Paradiamin - a z o] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . n == n}

benutzt, indem man auf diese ein weiteres Molecül 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. (γ-Säure) einwirken lässt. Die Combination kann entweder allein in 1. oder 2. oder aber in beiden neben einander eintreten. Im ersten Falle ergäbe sich:

auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. {[azo-Paradiamin-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . n == n},

d. h. eine Substanz vom Typus des Diaminschwarz, welche durch weitere Diazotirung und Combination die bekannten Entwicklungsproducte der Diaminschwarzfarbstoffe liefern müsste. Das ist aber nicht der Fall. Es hat sich ergeben, dass die Diazogruppe 2. viel reactionsfähiger (!) ist als 1., und dass die Vereinigung der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. γ-Säure ausschliesslich bei 2. stattfindet (?). Der neue Zwischenkörper: {[n = n. p-Diamin-azo] auxo. n. 2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs.. OH-azo} auxo. n. γ-Säur. OH. NH_2. db., bei dem im Gegensatz zu früher beschriebenen analogen Substanzen 2 Mol. γ-Säure hinter einander mit dem gleichen Ast des p-Diamins verbunden sind, bildet den Ausgangskörper für die Synthese neuer Farbstoffe.

Sie werden entweder durch unmittelbar folgende Combination mit einem m-Diamin gebildet, ein Verfahren, das zu Farbstoffen von folgendem Typus führt:

b. pr. m-Diamin. $(NH_2)_2$ {[azo-p-Diamin-azo] auxo. n. 2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs.. OH-azo} auxo. n. γ-Säure. OH. NH_2. db.,

oder aber man wendet das Verfahren des Pat. 64 398 auf den Zwischenkörper an, d. h. man diazotirt ihn nochmals und gelangt so zu der Tetrazoverbindung:

({[n = n. p-Diamin-azo] auxo. n. γ-Säure. OH-azo} auxo. n. γ-Säure. OH. n = n),
den man nun erst mit 2 Mol. m-Diamin zusammenlegt. Man erhält eine Verbindung, deren rationelle Bezeichnung sein muss:

b. pr. m-Diamin. $(NH_2)_2$ ({[azo-p-Diamin-azo] auxo. n. γ-Säure. OH-azo} auxo. n. γ-Säure. OH-azo) b. pr. m-Diamin. $(NH_2)_2$.

Im Nachstehenden sind einige besonders werthvolle Anwendungsformen dieses Verfahrens beschrieben:

20 kg Diamidodiphenylamin $NH_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NH_2$ werden in Tetrazodiphenylamin übergeführt, und diese in alkalischer Lösung mit 24 kg 2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs. γ verbunden.

Der sich bildende Zwischenkörper:

[n = n. b. Diamidodiphenylamin-azo] auxo. n. γ-Säure. OH. NH_2. db.
scheidet sich als schwarzer unlöslicher Niederschlag ab; man säuert dann mit Salzsäure an und setzt 7 kg Nitrit hinzu. Es bildet sich die Tetrazoverbindung:

{[n = n. b. Diamidodiphenylamin-azo] auxo. n. γ-Säure. OH. n = n},
die in Wasser mässig mit violetter Farbe löslich ist. Man combinirt sie in sodaalkalischer Lösung mit 24 kg γ-Säure und giebt unmittelbar danach eine Lösung von 12 kg m-Phenylendiamin hinzu. Der Farbstoff:

b . pr . m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$ { [azo-Diamidodiphenylam.-azo] auxo. n . γ-Säure . OH . azo } auxo. n . γ-Säure . OH . NH_2 . db.
scheidet sich aus; er färbt ungebeizte Baumwolle schwarz.

Oder: 15 kg Acet-p-phenylendiamin werden diazotirt und mit 24 kg 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. γ in alkalischer Lösung combinirt. Aus dem gebildeten (inact. b) n . OH . NH_2 . db. Amidooxyazofarbstoff entfernt man in bekannter Weise die Acetgruppe und tetrazotirt mittelst 14 kg Nitrit zur Verbindung:

{ [n = n . b . p-Ph'endiamin-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . n = n }.

Man combinirt in alkalischer Lösung mit 24 kg γ-Säure (1 Mol.), säuert dann mit Salzsäure an und diazotirt mit 7 kg Nitrit. Es entsteht die Tetrazoverbindung:

({ [n = n . b . p-Ph'endiamin-azo] auxo. n . γ-Säure . OH . azo } auxo. n . γ-Säure . OH . n = n).

Wird sie in eine alkalische Lösung von 24 kg m-Phenylendiamin eingetragen, so entsteht sofort ein Baumwolle schwarz färbender Farbstoff. Er scheidet sich aus und besitzt die Constitution:

b . pr . m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$ ({ [azo- b . p-Ph'endiam.-azo] auxo. n . γ-Säure . OH . azo } auxo. n . γ-Säure . OH . azo) b . pr . m-Ph'endiam. . $(NH_2)_2$.

Ersetzt man in diesen Beispielen das Diamidodiphenylamin oder p-Phenylendiamin durch Benzidin, Tolidin, Aethoxybenzidin, Diamidodiphenoläther, so erhält man gleichfalls schwarz färbende Farbstoffe von grosser Färbeintensität. Die Färbungen sind durchweg sehr wasch- und lichtecht.

V. Klasse, II. Unterklasse, II. Hauptordnung (b . az . aa) Disazoazofarbstoffe und III. Hauptordnung (b . az . ama) Disazoazofarbstoffe.

Vergl. System. I. 118.

Pat. 83 244, Gesellschaft f. chem. Industrie, Basel. V. z. D. einfacher und gemischter Trisazofarbstoffe. — 17. Oct. 1893 — 4. Nov. 1895.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Trisazofarbstoffen, welche m-Amido-p-kresoläther in Mittelstellung enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zwischenproducte, welche bei der Combination gleicher Molecüle diazotirter Diphenylbasen und m-Amido-p-kresoläther entstehen und neben einer Diazogruppe eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthalten, weiter diazotirt und die erhaltenen Tetrazoverbindungen mit 2 Mol. gleicher oder verschiedener Farbstoffcomponenten combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des unter Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung derjenigen Tetrazoverbindungen, welche durch Weiterdiazotirung der Zwischenproducte aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl oder Tetrazoäthoxydiphenyl oder Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. m-Amido-p-kresoläther entstehen:

a) zur Combination mit je 2 Mol. γ-Amidonaphtolmonosulfosäure (Pat. 53 076), $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-dislfs. (Pat. 69 722);

b) zur Combination mit je 1 Mol. der unter a) genannten Componenten zu Zwischenproducten, und Ueberführung derselben in Trisazofarbstoffe durch Einwirkung eines weiteren Molecüls eines dieser Componenten oder von Dioxynaphtoëmonoslfs. (Nigrotinsäure), α-Naphtolmonoslfs. Névile & Winther, ε-Naphtoldislfs., α-Naphtylamin, α-Naphtol oder $\beta_1\,\beta_3$-Dioxynaphtalin.

Von hervorragendem Interesse für die Azofarbstoffchemie ist die Combination von Tetrazoverbindungen mit 1 Mol. m-Amido-p-kresoläther, und Weiterdiazotiren der Verbindung [n = n. Benzidin-azo] auxo. b. m-Amido-p-kresoläther. NH_2. O. CH_3, wodurch die Tetrazoverbindung {[n = n. Benzidin-azo] auxo. b. m-Amido-p-kresoläther (O. CH_3). n = n} entsteht, welche sich in üblicher Weise mit combinationsfähigen Körpern zu (b. az. aa) Disazoazofarbstoffen zusammenlegen lässt.

Darstellung der Zwischenproducte:

4,6 kg Benzidin (bez. 5,29 kg Tolidin, 5,7 kg Aethoxybenzidin oder 6,1 kg Dianisidin) werden in 7,5 kg Salzsäure (spec. Gew. 1,153) und 40 l heissem Wasser gelöst; die Lösung wird nach dem Abkühlen auf 0—5° C. mit weiteren 7,5 kg Salzsäure versetzt und hierauf mit 15,3 l einer $22^1/_2\,^0/_0$igen Natriumnitritlösung tetrazotirt.

Man filtrirt die Tetrazoflüssigkeit und versetzt sie mit 37,5 l einer $9{,}1\,^0/_0$igen Lösung von salzs. m-Amido-p-kresolmethyläther und lässt langsam 40 l einer $20\,^0/_0$igen Natriumacetatlösung einlaufen. Das Combinationsproduct scheidet sich schnell in Form brauner Nädelchen aus, die gallertartig die Flüssigkeit erfüllen. Das „Zwischenproduct", welches neben einer freien Diazogruppe eine leicht diazotirbare Amidogruppe enthält, kann durch Zusatz von 3 kg Salzsäure und 7,56 l $22\,^0/_0$ige Nitritlösung in kurzer Zeit in die entsprechende Tetrazoazoverbindung übergeführt werden.

Darstellung der Disazoazofarbstoffe:

a) durch Combination der diazot. Zwischenproducte mit 2 Mol. eines und desselben Componenten.

Es werden 17 kg 1.8. Amidonaphtol. 3. 6. dislfs. unter Zugabe von 23 kg Soda calc. aufgelöst, und die nach 1 erhaltene Tetrazoazoflüssigkeit

eingerührt. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 14stündigem Stehen beendigt.

Durch Aufwärmen, Aussalzen u. s. w. wird der Farbstoff in Form eines dunklen, kupferglänzenden Pulvers erhalten, das ungebeizte Baumwolle mit intensiv indigoblauer Nüance von hervorragender Licht- und Waschechtheit anfärbt.

b) durch Combination der Zwischenproducte nach Beispiel 1 mit 1 Mol. 2.Amido.8.n'ol.6.slfs. oder 1 Mol. 1.8.Amidonaphtol.3.6.dislfs. und 1 Mol. eines andern Componenten:

Die nach Beispiel 1 erhaltene Tetrazoazolösung wird rasch in eine sodaalkalische auf 0—5° C. abgekühlte Lösung von 8,5 kg 1.8.Amidonaphtol.3.6.dislfs. einlaufen gelassen. Nach Verlauf einer Stunde wird der zweite Component, z. B. 6,6 kg 1.4.Naphtolslfs. N & W in alkalischer Lösung zugegeben. — Die Farbstoffbildung ist nach 14 Stunden beendet.

Die dunkelblaue Flüssigkeit wird nun zum Kochen erhitzt, der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, gepresst und getrocknet. Er fällt ungebeizte Baumwolle schwarzblau.

Farbstoff aus den Zwischenproducten aus 1 Mol. m-Amido-p-kresoläther und 1 Mol. Tetrazoverbindung, Weiterdiazotirung des so erhaltenen Zwischenproductes und

1) Combination mit 1 Mol. 2.Amido.8.n'ol.6.slfs. und 1 Mol.	Angewandtes p-Diamin			
	Benzidin	Aethoxy-benzidin	Tolidin	Dianisidin
2.Amido.8.n'ol.6.slfs. γ	braunschwarz	blauschwarz	braunschwarz	blauschwarz
1.4.Naphtolslfs. oder	blaugrau	desgl.	desgl.	desgl.
1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs.	braunschwarz	grauschwarz	desgl.	desgl.
2) Combination mit 1 Mol. 1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs. und 1 Mol.				
1.8.Amidon'ol.3.6.dislfs.	indigoblau	grünblau	grünblau	grünblau
Dioxynaphtoëslfs.	blauschwarz	blauschwarz	blauschwarz	blaugrün
1.4.Naphtolslfs.	desgl.	desgl.	violettschwrz.	desgl.
2.8.Amidon'ol.6.slfs.	schwarzblau	blaugrün	blauschwarz	schwarzblau
1.Amidonaphtalin	dunkelblau	dunkelblau	desgl.	desgl.
2.Naphtol oder	indigoblau	indigoblau	indigoblau	indigoblau
2.7.Dioxynaphtalin	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau	schwarzblau

IV. Hauptordnung: (n . az . aa) Disazoazofarbstoffe (I. 114, 119).

I. Ord.: (n . az . aa) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 119).

I. Familie: (n . az . aa) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 119).

I. Unterfamilie: ungem. (n . az . aa) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 119).

I. Gattung: b . (n . az . aa) b . Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 119).

I. Art: b . OH (n . az . aa) b . OH . Fbst. I. Ord. (I. 119).

Pat. 74 726, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: Combinirt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl, -phenyltolyl, -ditolyl, -monomethoxydiphenyl, -monomethoxyphenyltolyl, -diphenoldialkyläther, -diphenoxylessigsäure, -diphenylenoxyd oder -ditoluylenoxyd mit 1 Mol. 1 . Naphtylamin, so erhält man Körper, welche neben einer diazotirbaren Amidogruppe noch eine active Diazogruppe enthalten, und denen die allgemeine Constitutionsformel: n . 1 . Naphtylamin . NH_2 . db. [azo-p-Diamin . n = n] zukommt. Sie sind bei Temperaturen unter 60° C. beständig, lösen sich in Wasser mit carmoisinrother Farbe und lassen sich bei mässiger Temperatur ohne Beize auf vegetabilischer Faser und auf Seide fixiren: 10 kg Baumwolle oder Seide werden in ein auf 40° C. erwärmtes Bad eingebracht, welches hergestellt ist durch Auflösen von 500 g einer 20%igen Paste des obigen „Zwischenproductes" in 100 l Wasser, welchem 8 l Salzsäure, von 20° B. zugefügt sind. Man zieht nun 3—5 Stunden bei 30—40° C. gut um, bis die Flotte vollständig ausgezogen, und die Faser tiefrothschwarz gefärbt ist. Hierbei muss die Gegenwart von Metallen sorgfältig vermieden werden. Dann kann man auf der Faser weiter diazotiren und die entstandene Tetrazoazoverbindung mit Phenolen (Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren) kuppeln.

II. und III. Art: Vergl. obiges Pat. 74 726.

II. Gattung: n (n . az . aa) n . Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 119).

I. Art: n . OH (n . az . aa) n . OH . Fbst. I. Ord. (I. 119).

Pat. 44 779, Kl. 22, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem V. z. D. der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins. Vom 10. Januar 1888 ab. Ausgelegt den 7. Mai 1888; ertheilt den 15. Aug. 1888.

Patentanspruch: V. z. D. v. Benzidinmonoslfs., Benzidindislfs., Tolidinmonoslfs., Tolidindislfs. durch Erhitzen der sauren schwefelsauren Salze des Benzidins oder Tolidins mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure während längerer Zeit auf Temperaturen bis 220° C.

Nähere Mittheilungen über Benzidinmono- und -disulfosäuren machten C. Duisberg und P. Griess, Ber. XXII, 2459, Zehra, Ber. XXIII, 3625. Ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure erhält man nach folgender Methode: 50 kg Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die einem Molecül äquivalente Menge Schwefelsäuremonohydrat (17,5 kg H_2SO_4) hinzugefügt. Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zur Trockne ein, pulverisirt das entstandene saure schwefelsaure Benzidin unter Zusatz von 1 % Oxalsäure, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf circa 200° C. Nach etwa 24stündigem Erhitzen wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalkmilch in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäuren fällt als grauweisser Niederschlag aus. Man trennt sie durch fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser. (Cf. Pat. 38 664, S. 443.)

Den Handelsmarken Benzoschwarzblau G und 5 G liegen die Benzidindisulfosäure zu Grunde.

Benzoschwarzblau G: (By.) ist das von Lauch & Kahn 1887 hergestellte Natronsalz der Combination: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH {azo-1 . N'amin [azo-Benzidindislfs.-azo]} n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH. — Es entsteht, wenn man 1 Mol. Benzidindislfs. unter sorgfältiger Vermeidung jeglichen Nitritüberschusses in seine Tetrazoverbindung überführt, diese in salzsaurer Lösung mit genau 1 Mol. 1 . Naphtylamin combinirt, dann event. filtrirt, und den Zwischenkörper: n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Benzidindislfs. n = n] in seine Tetrazoverbindung: {n = n . 1 . N'amin [azo-Benzidindislfs.-n = n]} überführt. In den meisten Fällen ist es angebracht, zu dem Zwecke nicht mit der berechneten Menge Nitrit zu operiren, sondern einen Ueberschuss anzuwenden, der ja auch dort keinen Schaden stiften kann, wo es sich um die letzte, alkalisch bewerkstelligte Kuppelung und Abscheidung eines Farbstoffes handelt, da die freie salpetrige Säure durch das überschüssig vorhandene Alkali gebunden wird. Zur Bildung des genannten Tetrazoazokörpers bedarf es mehrstündigen Rührens; zum Schluss muss noch ein sehr deutlich erkennbarer Ueberschuss von Nitrit nachweisbar sein. Dann lässt man diese Flüssigkeit in eine stets sodaalkalisch gehaltene Lösung von 2 Mol. titrirter 1 . 4 . N'olslfs. einlaufen. Die Berechnung

der nöthigen Menge dieses Componenten erfolgt auf Grund des zur Tetrazotirung der Benzidindislfs. verbrauchten Natriumnitrits. Man thut gut, 5 % Ueberschuss hinzuzufügen und die reagirenden Flüssigkeiten ordentlich zu kühlen. Der Farbstoff scheidet sich zum grössten Theil in dunklen Flocken aus. Er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade schwarzblau. Die Färbungen lassen sich mit essigsaurem Zinnoxydul weiss ätzen. B. wird auch viel als Pflatschfarbe im Zeugdruck angewandt, da die Färbungen eine gute Beständigkeit gegen Licht und Luft zeigen. Man verwendet z. B. für einen hellen Grund: 25 g Farbstoff, 125 g phosphorsaures Natron auf 100 l Wasser. — B. ist ein schwarzes, in heissem Wasser blauschwarz lösliches Pulver. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen schwarzblauen Niederschlag, Natronlauge färbt sie blau. Schwefelsäure löst schwarzgrün, Verdünnung erzeugt schwarzblaue Fällung. — Sch.-Jul. III. 266; Lehne Nr. 185; Handb. 625; Hummel-Kn. 314.

Benzoschwarzblau 5 G: (By.) ist das von Kahn, Lauch & Ulrich 1892 dargestellte Natronsalz der Combination:

n.pr.1.8.Dioxyn'alin.4.slfs..$(OH)_2$ {azo.1.N'amin [azo-Benzidindislfs.-azo]} n.pr.1.8.Dioxyn'alin.4.slfs..$(OH)_2$.

Es wird gewonnen durch sodaalkalische Kuppelung der bei Benzoschwarzblau G beschriebenen Tetrazoazoverbindung: {n = n.1.N'amin [azo-Benzidindislfs..n = n} mit 2 Mol. 1.8.Dioxyn'alin.4.sulfosäure Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle grünlichschwarz. Er ist ein grauschwarzes[1]) Pulver, das sich in Wasser schwarzblau löst. Salzsäure fällt aus seiner wässrigen Lösung theilweise einen dunkelgrünlichblauen Niederschlag, Natronlauge erzeugt keine Veränderung. Schwefelsäure löst ihn schwarzgrün, Verdünnung ruft dunkelgrünlichblaue Fällung hervor. — Sch.-Jul. III. 267; Handb. 625.

Pat. 57 444, (A.): Das Zwischenproduct: n.1.Naphtylamin.NH_2.db. [azo-Diamidodiphenoläther.n = n] lässt sich leicht in eine Tetrazoverbindung umwandeln, die man dann in alkalischer Lösung zusammenlegt mit 2 Mol. 1.N'ol.3.8.dislfs., oder 1.N'oldislfs. δ des Pat. 40 571.

Pat. 57 912, (By.): V. z. D. blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl oder ähnlichen Körpern, α-Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonoslfs. S. Vom 6. Aug. 1890 ab; ausgelegt den 19. Febr. 1891; 17. Juni 1891.

---

1) Die graue Farbe rührt von einem dem concentrirten Farbstoff beigefügten Verdünnungsmittel her.

Patentanspruch: V. z. D. v. blauen bis grünblauen (indigoblauen), substantiven Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazophenyltolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, Tetrazodiphenoläther und 1 Mol. α-Naphtylamin gebildeten Azokörper weiter diazotirt und auf die Dioxynaphtalinmonoslfs. S einwirken lässt.

Sowohl in den einfachsten wie in den complicirtesten Combinationen liefert die 1.8.Dioxynaphtalin.4.slfs. S die blauest, bez. grünblauest färbenden Producte. Während z. B. die bekannten Naphtolsulfosäuren gekuppelt mit der Tetrazoverbindung von [n = n.Benzidin-azo] n.1.N'amin. NH_2.db. rothblau bis violettschwarz färbende Verbindungen ergeben, sind die entsprechenden Farbstoffe der genannten Dioxysäure in ihrer Nüance dem Indigoblau äusserst ähnlich.

Beispiel: Darstellung des Farbstoffes: Benzoindigblau, (By.):

n.pr.1.8.Dioxyn'alin.4.slfs..$(OH)_2$ {[azo-Diamidoditolyl-azo] 1.N'amin-azo} n.pr.1.8.Dioxyn'alin.4.slfs..$(OH)_2$:

Eine scharf titrirte Tetrazodiphenyllösung, entsprechend 7 kg Nitritgehalt, wird in eine schwach salzsaure Lösung von 7,2 kg 1.N'amin eingetragen und so lange gerührt, bis keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist. Dann fügt man noch etwas Salzsäure hinzu, lässt langsam eine Lösung von 3,6—3,7 kg Natriumnitrit in 20 l Wasser einlaufen und trägt nach mehrstündigem Rühren die gebildete Tetrazoflüssigkeit ein in eine mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von 28 kg dioxynaphtalinsulfosaurem Natron. Nach 12stündigem Rühren erwärmt man auf 40° C. und salzt schliesslich aus. Das Handelsproduct ist ein stark salzhaltiges, graues Pulver, welches sich schon in kaltem Wasser mit violetter, in Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Salzsäure einen blauvioletten Niederschlag. Sie färbt ungebeizte Baumwolle indigoblau. — Sch.-Jul. III. 90; Handb. 624; Amerik. Pat. 501118; Engl. Pat. 3297/1890; Franz. Pat. 200520.

Kuppelt man die beim Benzoindigoblau genannte Tetrazoazoverbindung mit 2 Mol. 1.4.Naphtolslfs., so erhält man Benzoschwarzblau R: (By.), 1887 von Lauch erfunden. Die Handelswaare ist ein salzhaltiges, grauschwarzes Pulver, in Wasser blauviolett, in Schwefelsäure blau löslich. Es färbt ungebeizte Baumwolle im Kochsalzbade dunkelblauviolett. — Sch.-Jul. III. 264; Lehne Nr. 186; Handb. 625; Amer. Pat. 440639; Engl. Pat. 16484/1887; Franz. Pat. 187365; u. s. w.

Unter sonst gleichen Bedingungen erhält man bei Anwendung von:

Tetrazo-diphenyl ein Blau,
„ ditolyl ein grünliches Blau,
„ phenyltolyl ein grünstichiges Blau,
„ äthoxydiphenyl ein Indigoblau,
„ äthoxyphenyltolyl ein Indigoblau.

Pat. 58 505, Kl. 22, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. V. z. D. rother, violetter und brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. Vom 9. Mai 1890 ab; ausgelegt 16. März 1891; ertheilt 22. Juli 1891.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung substantiver Farbstoffe, darin bestehend, dass 1. 1 Mol. der Tetrazoverbindungen aus Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin entweder mit 1 Mol. Naphthionsäure (α_1-α_2) oder mit 1 Mol. α_1 α_3-Naphtylaminslfs. combinirt, und das gebildete Product in die Tetrazoverbindung übergeführt wird;

2. die nach 1. gebildete Tetrazoverbindung vereinigt wird mit 2 Mol. Naphthionsäure, α-Naphtolslfs. (Névile-Winther), α-Naphtoldislfs. (δ oder ε), β-Naphtolslfs. (Schäffer) oder β-Naphtoldislfs. (R).

Die Angaben des Pat. 58 505 dürften den thatsächlichen Verhältnissen kaum entsprechen, da allen bisherigen Erfahrungen zufolge die Naphthionsäurecombinationen, als o-Amidoazoverbindungen, sich nicht diazotiren lassen. Es bedarf deshalb dieses Patent unbedingt der wissenschaftlichen Bestätigung, bevor es unsere Anerkennung finden kann. Die nach seinen Angaben zu gewinnenden Farbstoffe sind ohne jeden technischen Werth.

Pat. 60 921, (A.): vergl. Pat. 57 444. Ersatz des Tetrazoanisolchlorids durch Tetrazoditolylchlorid.

Pat 74 726, (By.); vergl. I. Gatt. I. Art, S. 644.

Pat. 80 912, Gesellschaft für chem. Industrie in Basel: V. z. D. von schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Zusatz z. Pat. 75 258 (S. 431) vom 19. März 1892; 24. Febr. 1894; 11. April 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 75 258 zur Darstellung schwarzer, einfacher und gemischter Polyazofarbstoffe der Congogruppe, mittelst der Dioxynaphtoësäure des Pat. 67000, gekennzeichnet durch die Combination dieser Säure mit den Tetrazoderivaten, welche erhalten werden, wenn man die Tetrazoverbindungen des Aethoxybenzidins und Dianisidins, oder gemäss dem durch Anspruch 1 des Pat. 39096 (S. 514) geschützten Verfahren Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl mit 1 Mol. α-Naphtylamin combinirt und weiter diazotirt.

Die hiernach zu erhaltenden Farbstoffe besitzen Character und Echtheit der Farbstoffe des Hauptpatentes (S. 431), zeigen eine noch grössere Waschechtheit, sind jedoch weniger löslich.

1. Darstellung der Tetrazolösung: 46 Theile Benzidin, 52,9 Theile Tolidin, 57 Theile Aethoxybenzidin oder 61 Theile Diamidodiphenoläther werden in mit 80 Theilen Salzsäure (von 1,153) versetztem, heissem Wasser (ca. 400 Theilen) gelöst, und zu der auf 5⁰ C. abgekühlten Lösung weitere 80 Theile Salzsäure, und darauf unter Rühren 153 Theile einer $22^1/_2$ %igen Natriumnitritlösung (2 Mol.) hinzugefügt. Die Tetrazolösung wird hineinfiltrirt in eine salzsaure Lösung von 37,5 Theilen α-Naphtylamin. Die Flüssigkeit nimmt eine kirschrothe Farbe an, und das Zwischenproduct scheidet sich allmählich als eine undeutlich krystallinische, rothbraune Masse ab. Das Ende der Reaction erkennt man, wenn das Filtrat einer ausgesalzenen und abfiltrirten Probe mit alkalischer Resorcinlösung keine Farbstoffbildung mehr erkennen lässt.

Die so dargestellten Zwischenproducte werden nicht abgeschieden, sondern direct mit 76,5 Theilen einer $22^1/_2$ %igen Nitritlösung weiter diazotirt.

2. Darstellung der einfachen Farbstoffe: Wenn nach etwa einstündigem Rühren die Diazotirung beendet ist, wird die Tetrazoverbindung: { [n = n . Benzidin-azo] 1 . Naphtylamin . n = n } in eine sodaalkalische Lösung von 192 Theilen Dioxynaphtoëmonoslfs. von 81 % unter Umrühren eingegossen. Man erhitzt nach 2 – 3 Stunden langsam zum Kochen, salzt aus, filtrirt, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle hervorragend licht- und waschecht blauschwarz.

3. Zur Darstellung gemischter (n . az . aa) Disazoazofarbstoffe lässt man beispielsweise die obige Tetrazoazoverbindung in 87 Theile Dioxynaphtoëmonoslfs., die in Soda gelöst sind, unter Rühren einlaufen und zur Bildung des Zwischenproductes etwa 1 Stunde lang bei 5^0 stehen. Dann fügt man eine sodaalkalische Lösung von 115 Theilen 1 . 4 . Naphtolslfs. (N. & W.) von 5,3 % langsam und unter Umrühren hinzu. Die Farbstoffbildung ist nach 15 Stunden beendet. Die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz.

Die hergestellten Farbstoffe besitzen, wenn mit ihnen ungebeizte Baumwolle unter Glaubersalzzusatz gefärbt wird, die nachstehende Nüance: (Tabelle S. 650.)

Patentanmeldung C. 3949, (C.): Der Zwischenkörper aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, -ditolyl oder -äthoxydiphenyl und 1 Mol. 1 . 6 . oder 1 . 7 .

Farbstoffe aus den Zwischenproducten aus 1 Mol. 1 . Naphtylamin und 1 Mol. der Tetrazoverbindung aus:

	Benzidin		Aethoxybenzidin		Tolidin		Diamidodiphenoläther	
Weiterdiazotirung des Zwischenproductes und Combination mit	helle Nüance	dunkle Nüance	hell	dunkel	hell	dunkel	hell	dunkel
2 Mol. Dioxynaphtoëmonoslfs. (Nigrotinsäure)	graublau	schwarz	graugrün	schwarz	graublau	schwarz	violettblau	blauschwarz
1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. 1 . 4 . N'olslfs.	grauviolett	desgl.	graublau	violett schwarz	desgl.	desgl.	blau	desgl.
1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. 1 . 8 . Amidon'ol. 3 . 6 . dislfs. H	desgl.	desgl.	graugrün	grauschwarz	desgl.	blauschwarz	grünlich blaugrau	desgl.
1 Mol. Nigrotinsäure 1 Mol. 2 . 8 . Amidon'ol. 6 . slfs. G	desgl.	desgl.	graublau	desgl.	desgl.	desgl.	graublau	desgl.

Naphtylamin wird weiter diazotirt und dann verbunden mit je 2 Mol. 1 . 4. Naphtolslfs.

II. Art: n . NH_2 (n . az. . aa) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 120).

Pat. 58 505, (A.): vergl. I. Art, S. 648.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Faser (S. 581).

Pat. 71 015, (By.): Desgleichen.

Pat. 74 726, (By.): Vergl. I. Gatt. I. Art, S. 644.

III. Art: n . NH_2 . OH (n . az. . aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 120).

Pat. 67 104, (C.): Die Tetrazoazoverbindung aus n . 1 . N'amin . NH_2 . db. [azo-Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther - n = n] wird mit 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. zusammengelegt (S. 654). —

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser, indem man vorfärbt mit den Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen der „Zwischenkörper“: [n = n - Benzidin, o-Tolidin, Diamidophenyltolyl, Di-

amidoäthoxydiphenyl, Diamidoäthoxyphenyltolyl, Diamidodiphenoläther-azo] n . 1 . N'amin, 1 . 6 . oder 1 . 7 . N'aminslfs. . NH_2 . db. und 2 Mol. 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. oder 1 . 8 . Amidon'ol . 3 . 6 . dislfs., oder mit 1 Mol. dieser Componenten und 1 Mol. irgend eines anderen (S. 581).

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Pat. 74 726, (By.): Vergl. I. Gatt. II. Fam. I. Art, S. 644.

Pat. 80 003, (C.): Darstellung von substantiven Farbstoffen (S. 655), darin bestehend, dass man das Zwischenproduct: [n = n-Benzidin oder Tolidin-azo] n . 1 . N'amin . NH_2 . db. diazotirt und combinirt mit 2 Mol. 2 . Amidonaphtoldislfs. des Pat. 53 023.

Pat. 81 836, (C.); vergl. II. Fam. ungemischte und gemischte (b . az. . auxo. n) Farbst., S. 638.

Pat. 92 469, (By.): Nach dem Verfahren dieses Patentes (S. 574) sind hergestellt die Farbstoffe:

1. {[n = n . Tolidin-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. 2 . 5 . Amidon'ol . 7 . slfs.: violett,

2. {[n = n . Tolidin-azo] auxo. n . 1 . 2 . Amidon'ol . 6 . slfs. . n = n} plus 2 Mol. desgl.: grauviolett.

3. {[n = n . Aethoxybenzidin-azo] n . 1 . 7 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. desgl.: violett.

4. {[n = n . Benzidin-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. 2 . 5 . Amidon'ol . 1 . 7 . dislfs.: rothviolett.

5. {[n = n . Tolidin-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. desgl.: rothviolett.

6. {[n = n . Dianisidin-azo] n . 1 . 6 . N'aminslfs. . n = n} plus 2 Mol. desgl.: violettblau.

II. Familie: (auxo. n . az. . aa) Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 120).

I. Unterfamilie: ungem. (auxo. n . az. . aa) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 120).

I. Gattung: b (auxo. n . az. . aa) b Disazofarbstoffe I. Ord. (I. 120).

Pat. 77 625, (A.): V. z. D. eines schwarzen Trisazofarbstoffes für ungebeizte Baumwolle. 24. Oct. 1893; 10. Oct. 1894.

Patentanspruch: V. z. D. eines schwarzen, direct färbenden Trisazofarbstoffes aus dem Combinationsproduct, welches durch Einwirkung des wiederdiazotirten Zwischenproductes aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol. γ-Amido-naphtolmonoslfs. auf 2 Mol. m-Toluylendiamin entsteht, darin be-

stehend, dass man dasselbe durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weiter sulfurirt und das so erhaltene Sulfurirungsproduct in ein lösliches Alkalisalz überführt.

Die Vornahme der Sulfurirung bietet in diesem Falle an und für sich ein überraschendes Resultat. Erfahrungsgemäss liefern die unlöslichen bez. schwer löslichen Tetrazofarbstoffe aus Benzidin bei der Sulfurirung keine einheitlichen Producte, sondern wenig brauchbare Farbstoffe, die namentlich den Charakter als substantive Farben entweder völlig oder doch zum grössten Theil eingebüsst haben.

b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ {[azo . 2 . 8 . Amidonaphtol. OH . az.] Tolidin-azo} b. pr. m-Phenylendiamin. $(NH_2)_2$ geht jedoch durch Sulfurirung in einen einheitlichen, leicht löslichen, durch ganz ausserordentliche Affinität zur Baumwollfaser ausgezeichneten Farbstoff über, dessen blauschwarze Töne von solcher Intensität sind, wie man sie nur durch Diazotiren gewisser Farbstoffe auf der Faser und darauffolgendes Entwickeln mittelst bestimmter Amine und Phenole erhalten kann. Diese Thatsache dürfte auf den Umstand zurückzuführen sein, dass unter den angegebenen Sulfurirungsbedingungen die Sulfogruppe nicht, wie zu erwarten steht, in den Benzidinrest eintritt, sondern in den Rest der 2.8. Amidonaphtol. 6. slfs.

Ein Theil der genannten Farbstoffcombination wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in 5 Theile rauchende Schwefelsäure (23 %/₀ SO_3) eingetragen. Die Sulfurirung vollzieht sich ohne äussere Wärmezufuhr sehr leicht und ist vollendet, wenn eine Probe in verdünnter Sodalösung klar löslich ist. Dann wird auf Eis gegossen, der Niederschlag ausgewaschen, in heisser Sodalösung aufgenommen, und der Farbstoff durch Kochsalz ausgesalzen.

Er färbt ungebeizte Baumwolle im Seifen- oder salzhaltigen Bade violettschwarz.

II. Gattung: n (auxo. n. az.. aa) n. Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 120). —

I. Art: n. OH (auxo. n. az.. aa) n. OH Farbst. I. Ord. (I. 120).

Pat. 64 398, (C.): V. z. D. von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolslfs. Dritter Zusatz z. Pat. Nr. 55 648 (S. 462). Vom 21. Nov. 1890 ab; ausgelegt 25. Jan. 1892; ertheilt 27. Juli 1892.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 57 857 (erster Zusatz z. Pat. 55 648) zur Darstellung von Farbstoffen aus γ-Amido-

naphtolslfs., darin bestehend, dass man statt die aus einem Aequivalent der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Methylbenzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther und einem Aequivalent γ-Amidonaphtolslfs. in alkalischer Lösung entstehenden Zwischenkörper direct mit einem Aequivalent α-Naphtolslfs. u. s. w. zu verbinden, hier zuerst ein Aequivalent salpetrige Säure auf dieselben einwirken lässt und dann mit zwei Aequivalenten α-Naphtol-α-slfs., Naphtol-α-dislfs., β-Naphthionsäure, β-Naphtylamin-β-slfs., β-Naphtylaminslfs. F combinirt. . . . .

Aus einer Reihe von Patenten ist bekannt geworden, dass sich diejenigen Azocombinationen, in denen sich die 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. als alkalisch gekuppeltes Glied befindet, in Substanz oder auf der Faser diazotiren und dann weiterhin combiniren lassen. Das leichte Diazotirungsvermögen der 2 . Amidogruppe ist nun in vorstehendem Pat. 64 398 benutzt worden, um den unschwer zugänglichen Zwischenkörper: [n = n . Benzidin-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . NH_2 . db. in eine Tetrazoverbindung: { [n = n . Benzidin-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . n = n } überzuführen. Sie bildet das Ausgangsmaterial für eine grosse Reihe von substantiven Baumwollfarbstoffen. Dieselben Verbindungen können entstehen, wenn man den (aa) Disazofarbstoff: R . [azo-D-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . NH_2 . db. diazotirt und nachmals mit dem Componenten R zusammenlegt zur Verbindung:

{ R . [azo-D-azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . azo } . R.

Demgegenüber besitzen die Farbstoffe des Pat. 64 398 die allgemeine Formel:

R . { [azo-D-azo] auxo. n . 2 . Amidon'ol . 6 . slfs. . OH . azo } . R,

scharf unterschieden von jener durch die Klammerung.

Beispiel: 22,8 kg Diamidoäthoxydiphenyl werden auf bekannte Weise tetrazotirt. Man neutralisirt und giebt rasch eine schwach sodaalkalisch-gemachte Lösung von 27 kg 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. hinzu. Die Bildung des Zwischenkörpers: [n = n . Diamidoäthoxydiphenyl - azo] auxo. n . 2 . Amido . 8 . n'ol . 6 . slfs. . OH . NH_2 . db. geht sehr schnell vor sich, wovon man sich durch Tüpfelproben auf Fliesspapier überzeugen kann. Ist freie Tetrazoverbindung durch alkalische R-Salzlösung nicht mehr nachweisbar, so säuert man an und setzt 7 kg Nitrit hinzu. Es entsteht dann langsam die violette, in saurem Wasser gelbbraun lösliche Tetrazoazoverbindung. Lässt man sie einwirken auf 2 Aequivalente 1 . 4 . N'olslfs., so erhält man einen Farbstoff, der blauer und echter färbt als z. B. Diaminblau 3 R, d. h. als die Combination: n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH . [azo - Diamidoäthoxydiphenyl-azo] n . 1 . 4 . N'olslfs. . OH.

Pat. 79 563, (By.): Man gewinnt grüne Azofarbstoffe, wenn man die Tetrazoverbindung des Zwischenproductes: [n = n . Benzidin, Tolidin, Diamidodiphenoläther-azo] auxo. n . 1 . 2 . Amidonaphtoläther . 6 . bez. 7 . slfs. NH_2 . OH . db. mit 2 Mol. 1 . 8 . Dioxynaphtalinmono- bez. dislfs. S kuppelt.

II. Art: n . NH_2 (auxo. n . az. . aa) n . NH_2 . Farbst. I. Ord. (I. 121).

Pat. 64 398, (C.): vergl. I. Art, oben S. 652.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Pat. 71 015, (By.): Desgleichen.

III. Art: n . NH_2 . OH (auxo. n . az. . aa) n . NH_2 . OH . Farbst. I. Ord. (I. 121).

Pat. 67 104, (C.): V. z. D. von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolslfs. Vierter Zusatz z. Pat. 55 648 (S. 462). Vom 14. Nov. 1890 ab; ausgelegt 25. Jan. 1892; ertheilt 11. Jan. 1893.

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren des Pat. 55 648 zur Darstellung von schwarzfärbenden Farbstoffen aus γ-Amidonaphtolslfs., darin bestehend, dass 2 Aequivalente dieser Säure statt mit Tetrazodiphenyl u. s. w. hier mit einem Aequivalent derjenigen Tetrazokörper combinirt werden, welche man erhält, indem man 1 Aequivalent der folgenden tetrazotirten p-Diamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben mit 1 Aequivalent γ-Amidonaphtolslfs. (alkalisch) oder, gemäss Pat. 39 096 (S. 514) mit 1 Aequivalent α-Naphtylamin combinirt und die entstandenen Zwischenkörper weiter diazotirt.

Der grundlegende Gedanke dieses Zusatzpatentes, Tetrazoazoverbindungen für die Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe zu verwerthen, ist nicht neu. Was uns hier indessen zum ersten Male als wissenschaftliche Neuheit entgegentritt, ist die Anschauung, dass auch bei der Kuppelung von Amidonaphtolsulfosäuren zwischen der OH-Gruppe und der benachbarten Azogruppe Atomverschiebung vor sich geht, so dass die Tetrazoazoverbindung folgende Constitutionsform annimmt:

O

n = n . C_6H_4 . n = n — — n = n,

H

SO_3H

die wir, als den Eigenschaften der Körper am besten entsprechend, durchweg angenommen haben würden, wenn dadurch nicht die Einheitlichkeit der Bezeichnung gestört worden wäre, und wenn bereits für ihre thatsäch-

liche Existenz von anderer Seite genügend Beweise erbracht worden wären. — Legt man sie mit 2 Aequivalenten γ-Amidonaphtolslfs. in alkalischer Lösung zusammen, so erhält man substantive Baumwollfarbstoffe von ganz hervorragender Färbeintensität, die im Stande sind, pflanzliche Faser tiefschwarz anzufärben. Leider steht ein höherer Herstellungspreis der allgemeinen Anwendung derartiger Combinationen im Wege.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser (S. 581).

Pat. 71 015, (By.): Desgleichen.

Pat. 80 003, (C.): V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen, unter Verwendung der β-Amidonaphtoldislfs. des Pat. 53 023. 7. Febr. 1891; 11. Febr. 1895.

Patentanspruch: V. z. D. v. Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die β-Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. 53 023 in alkalischer Lösung zu folgenden Combinationen kuppelt:

1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit

a) 2 Mol. der genannten Säure (vergl. n . NH_2 . OH (aa) n . NH_2 . OH . Fbst. S. 461),

b) 1 Mol. der genannten Säure und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Pat. 57 857), vergl. n . NH_2 . OH (aa) n' . NH_2 . OH . Fbst. S. 546.

c) 1 Mol. der genannten Säure, welche Verbindung nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure vereinigt wird (gemäss Pat. 67 104 S. 654),

d) 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Pat. 57 857) oder 1 Mol. α-Naphtylamin (gemäss Pat. 39 096), welche Verbindungen nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol. der genannten Säure vereinigt werden.

Von besonderem Werth sind die in alkalischer Lösung gekuppelten schwarzen Farbstoffe aus Amidonaphtolsulfosäuren.

Man vereinigt 1 Aequivalent Tetrazodiphenyl mit einem Aequivalent der 2 . Amidonaphtoldislfs. in alkalischer Lösung zu einem Zwischenkörper, der, in saurer Lösung mit Nitrit behandelt, eine Tetrazoverbindung von folgender Zusammensetzung liefert:

$$\{[n = n . C_{10}H_3 . OH . (SO_3H) . n = n]\ C_6H_4 . C_6H_4 . n = n\}.$$

Sie ist violett gefärbt und wasserlöslich. Combinirt man sie wiederum sodaalkalisch mit 2 Mol. 2 . Amido . 8 . naphtol . 6 . slfs., so erhält man ein tiefschwarzfärbendes Product. Andere Diamine zur Anwendung gebracht, ändern den Farbton nicht wesentlich.

Pat. 82 072, (C.): V. z. D. v. Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure. Siebenter Zusatz zu Pat. 55 648 (S. 462), vom 13. Oct. 1889. Patentirt 26. Juni 1892; 19. Juni 1895.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 55 648 (S. 462), darin bestehend, dass man, statt Tetrazodiphenyl u. s. w. direct mit γ-Amidonaphtolsulfosäure zu kuppeln, hier die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Benzidinmonosulfosäure zuerst mit 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther gemäss dem Verfahren des Pat. 58 306 (S. 378) verbindet, dann wieder diazotirt und in alkalischer Lösung mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure zusammenlegt.

Das Wesentliche der Erfindung besteht in der Verwendung der rothbraunen Tetrazoverbindungen: [n = n . Diamin - azo . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . n = n], in welcher das Diamin verschiedenartig sein kann. Die gewonnenen (auxo. n . az . aa) Disazoazofarbstoffe sind entweder blauschwarz oder tiefschwarz.

II. Unterfamilie: gem. (auxo. n . az . aa) Disazoazofarbstoffe I. Ord. (I. 121).

Pat. 71 015, (By.): Erzeugung schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.

Pat. 86 110, (C.): Azofarbstoffe aus 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. Vergl. II. und III. Ord. S. 639.

Patentanmeldung: A. 2989, (A.), (versagt). Man combinirt die Tetrazoazoverbindung des Zwischenkörpers: [n = n . Benzidin, Tolidin, Dianisidin-azo] auxo. n . 2 . 8 . Amidon'ol . 6 . slfs. . NH_2 . OH . db. zuerst mit 1 Mol. 2 . 8 . Naphtolslfs. und dann mit 1 . 5 . Amidonaphtol, oder zuerst mit 2 . Naphtol . 6 . 8 . dislfs. und dann mit 1 Mol. 1 . 5 . Amidonaphtol. — Friedl. III. 698.

II. und III. Ordnung: (n . az . aa) oder (auxo. n . az . aa) Disazoazofarbstoffe II. und III. Ord. (I. 119, 121).

Disazoazofarbstoffe dieser Ordnungen sind theoretisch enthalten in den folgenden Patenten:

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung von schwarzen Azofarbstoffen auf der Faser (S. 581).

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 73 460, (C.): Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Disazoazofarbstoffen und Amidodiphenylamin (S. 408).

Pat. 86 110, (C.): Azofarbstoffe aus 2.8.Amidonaphtol.6.slfs. Vergl II. und III. Ord. S. 639 und 656.

V. Hauptordnung: (n.az.ama) Disazoazofarbstoffe (I. 114, 121).

Pat. 67 104, (C.): (S. 654.) Die Tetrazoverbindung des Zwischenkörpers: [n = n.Diamidostilben-azo] auxo. n.2.8.Amidonaphtol.6.slfs..NH_2.OH.db. (bez. n.1.N'amin.NH_2.db.) wird zusammengelegt mit 2 Mol. γ-Säure.

Pat. 67 261, (By.): Erzeugung von Fbst. auf der Faser.

Pat. 71 015, (By.): Desgl.

Pat. 74 726, (By.): Desgl. vergl. b.OH (n.az.aa) b.OH.Farbstoffe S. 644 und

Pat. 86 110, (C.); Darstellung von Azofarbstoffen aus γ-Säure; s. S. 656.

III. Hauptklasse: Trisazofarbstoffe. (I. 122.)

VI. Klasse: Gewöhnliche (aaa) Trisazofarbstoffe. (I. 123.)

I. Familie: (aaa) 3 b. Trisazofarbstoffe.

Pat. 58 893, (B.): V. z. D. gelber, beizenfärbender Trisazofarbstoffe aus Fuchsin. — Vom 12. Oct. 1890 ab; ausgelegt den 15. Dec. 1890; ertheilt den 19. Aug. 1891.

Patentanspruch: V. z. D. gelber, beizenfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Trisazoverbindung des Fuchsins auf Salicylsäure oder o-Kresotinsäure im Verhältniss von 1:3 Mol. einwirken lässt.

Während die Combinationen der Hexazoverbindung des Fuchsins mit den Aminen und Phenolen technisch werthlos sind, ist das Kuppelungsproduct mit 3 Aequivalenten Salicylsäure ausgezeichnet durch die Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in ausserordentlich licht- und walkechten Tönen anzufärben.

Die Darstellung des Farbstoffes:

[-azo] b. Salicylsäure. OH
[Fuchsin-azo] b. Salicylsäure. OH
[-azo] b. Salicylsäure. OH

geschieht folgendermaassen:

4,1 kg Fuchsin werden in 200 l kochendem Wasser gelöst, heiss mit 10 l Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 versetzt, und die Lösung nach dem Erkalten mit 100 kg Eis vermischt. Die Hexazotirung erfolgt durch Zusatz einer conc. Lösung von etwa 2,3 kg Natriumnitrit (97 %). Nach einstündigem Rühren soll die eiskalte, hellgelbe Flüssigkeit noch schwache, aber deutliche Nitritreaktion zeigen. Dann erst lässt man sie einlaufen in eine auf 4—6° C. abgekühlte Lösung von 4,5 kg Salicylsäure in 120 l Wasser und 12,5 l Natronlauge von 40° B. Man rührt 12 Stunden und versetzt die klare, rothgelbe Lösung mit 18 l Salzsäure spec. Gew. 1,19, wodurch die Farbstoffsäure in Form eines graubraunen Niederschlages abgeschieden wird. Man filtrirt, wäscht mit Wasser, suspendirt den Filterrückstand in 50 l Wasser und neutralisirt mit circa 2 kg calc. Soda. Die Farbstofflösung wird schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der so erhaltene Farbstoff ist ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und in Alkohol ziemlich leicht braungelb, in conc. Schwefelsäure tief bläulich grün auflöst. Er färbt chromgebeizte Wolle hervorragend licht- und walkecht röthlichgelb an.

Die Farbsäure wird von (D. H.) in Pastenform als Alizaringelb F S; Jaune d' Alizarine F S; Yellow F S in den Handel gebracht. Der gelblich braune Teig ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr wenig löslich; er löst sich dagegen leicht mit röthlich gelber Farbe in Natronlauge. Im Uebrigen besitzt er die oben genannten Färbeeigenschaften.

Patentanmeldung: F 5954, Farbwerke Griesheim a/M. Wwe. Noetzel & Co. (versagt): V. z. D. v. Amidotrisazoverbindungen darin bestehend, dass man die Hexazoverbindungen des Fuchsins oder Säurefuchsins mit Benzidin oder seinen Homologen paart. — Friedl. III. 705.

Die entstehenden Verbindungen sind an sich ohne jeglichen technischen Werth, da sich beim Zusammenlegen keine wirklichen Azofarbstoffe, sondern die unbeständigen Diazoamidokörper bilden.

II. Familie: (aaa.) 3 n. Trisazofarbstoffe (I. 123).

Pat. 77 804, Kalle & Co., Bieberich a/Rh. V. z. D. v. Hexazofarbstoffen aus Triamidobenzanilid. — 14. April 1893; 18. October 1894.

Patentanspruch: V. z. D. Wolle violett bis schwarz färbender Hexazofarbstoffe, darin bestehend, dass die durch Combination von Hexazobenzanilid mit α-Naphtylamin oder den α-Naphtylaminsulfosäuren (α_1 β_3) oder (α_1 β_4) oder einem Gemische dieser Säuren entstehenden Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer oder saurer, bez. neutraler Lösung gekuppelt werden.

Das in der Patentschrift 68 237 erwähnte Triamidobenzanilid vom Schmelzpunkt 182°, welches durch Nitriren des Benzanilids in schwefelsaurer Lösung mit 3 Mol. Salpetersäure und vorsichtiges Reduciren des so entstandenen Trinitroproductes erhalten wird, lässt sich trotz seiner zwei in Metastellung befindlichen Amidogruppen (Hübner, Ber. X, S. 1708) glatt diazotiren, wobei auf je 1 Mol. der Base 3 Mol. Nitrit verbraucht werden. Die so gewonnene Hexazoverbindung scheidet sich aus conc., wässrigen Lösungen in kurzen Nadeln ab. Durch Combination dieses Körpers mit α-Naphtylamin oder den α-Naphtylaminsulfosäuren α_1 β_3 oder α_1 β_4 entstehen Amidoazoverbindungen, welche, in saurer Lösung weiter

diazotirt und mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer oder neutraler bez. schwach saurer Lösung gekuppelt, Farbstoffe von hervorragender Bedeutung liefern.

Diese Farbstoffe färben Wolle in schwach saurem Bade violett bis schwarzgrün. Sie zeichnen sich vor den meisten schwarzen Wollfarbstoffen durch bedeutende Farbstärke aus. Bereits mit 2—3 % Farbstoff wird ein tiefes Schwarz erzielt. Zudem sind die Färbungen wasch-, walk- und lichtecht. Die Darstellung der Farbstoffe geschieht z. B. in folgender Weise:

1. 24,2 kg Triamidobenzanilid werden in 1000 l Wasser und 84 kg conc. Salzsäure gelöst und bei 0—5° mit 21 kg Nitrit diazotirt. Die so erhaltene Lösung giesst man in eine solche von 54 kg salzsaurem α-Naphtylamin, versetzt mit 90 kg krystallisirtem, essigsaurem Natrium und lässt 24 Stunden stehen. Die nach dieser Zeit abgeschiedene Amidoazoverbindung wird abfiltrirt, in 5000 l Wasser eingerührt, mit 84 kg Salzsäure versetzt und mit 21 kg Nitrit diazotirt. Das erhaltene Product lässt man zu einer wässrigen Lösung von 140 kg β-Naphtoldisulfosäure R und 50 kg Soda fliessen und 24 Stunden stehen. Der Farbstoff wird durch wenig Kochsalz vollständig gefällt, filtrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle im sauren Bade tiefviolett.

Wird in diesem Beispiele die β-Naphtoldisulfosäure R durch 80 kg α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ersetzt, so erzielt man einen Farbstoff, der Wolle tiefbraun färbt. Bei Anwendung von α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure an Stelle von α-Naphtylamin in Mittelstellung erhält man durch weitere Combination mit R-Salz ein rothstichiges Violett, durch Combination mit α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure ein gelbstichiges Braun.

2. Die nach 1 dargestellte Amidoazoverbindung aus 24,2 kg Triamidobenzanilid und 54 kg salzsaurem α-Naphtylamin wird, wie dort, weiter diazotirt und in eine wässrige Lösung von 105 kg $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxy-$\beta_2\,\beta_3$-naphtalindisulfosäure und 50 kg Soda gegossen. Nach etwa 24 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet, man kocht auf und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle tief blauschwarz. Wird das α-Naphtylamin durch 75 kg α_1-Naphtylamin-β_4- bez. -β_3-sulfosäure ersetzt, so erhält man einen etwas rothstichigeren Farbstoff.

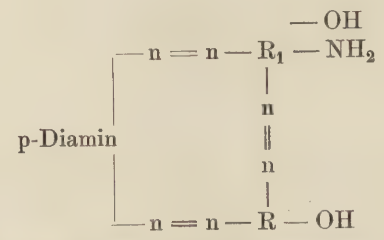
3. Wird die nach 1 dargestellte Amidoazoverbindung ebenso diazotirt und mit 105 kg $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure H gekuppelt, so erhält man einen Farbstoff, der Wolle tiefschwarz färbt. Wird die Amidonaphtoldisulfosäure H durch 82 kg Amidonaphtolmonosulfosäure G ersetzt, so erhält man ein grünstichiges Schwarz.

Ebenso wie in alkalischer Lösung kann man auch in neutraler bez. essigsaurer Lösung kuppeln. Beim Ersatz des α-Naphtylamins durch 75 kg α_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure erhält man violettschwarz färbende Producte.

Einen besonderen Platz im System der Azofarbstoffe haben nicht finden können:

Pat. 86 198, Kalle und Co. in Bieberich a/Rh. V. z. D. v. Trisazofarbstoffen. 17. Febr. 1895; 23. März 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. v. Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel:



darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Diazonaphtol bez. Diazonaphtolsulfosäure mit 1 Mol. desselben oder eines anderen Amidonaphtols bez. deren Sulfosäuren erhaltenen Monoazofarbstoffe im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. mit der Tetrazoverbindung eines p-Diamins combinirt (???).

2. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, p-Phenylendiamin, α_1 α_2-Naphtylendiamin.

3. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Amidonaphtolsulfosäure γ, Amidonaphtoldisulfosäure H, α_1 α_4-Amidonaphtol-α_2 β_3-disulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure S, Amidonaphtoldisulfosäure S, α_1 α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure D (Pat. 80 668) und der beim Sulfiren des α_1 α_4-Amidonaphtols entstehenden Sulfosäuren (Pat. 62 289). —

Wenn die Reaktion sich thatsächlich abspielt wie im Patentanspruch des Pat. 86 198 angegeben worden ist, so haben wir es mit einer neuen Gruppe von Azofarbstoffen zu thun. Die theoretische Möglichkeit ist allerdings gegeben, dass auf eine Combination folgender Form:

[auxo. n. Amidon'olslfs.. OH. -azo] auxo. n. Amidon'olslfs.. NH_2. OH. ind.

zwei Diazoverbindungen oder *eine Tetrazoverbindung* erfolgreich einwirken können, da in ihr in jedem Gliede noch *eine* platzanweisende,

auxochrome Gruppe vorhanden ist. Die Reaction bedarf indessen einer weiteren experimentellen Bestätigung. Die Annahme der obigen allgemeinen Formel wird allerdings dadurch gestützt, dass bei vorsichtiger Reduction zuerst diejenige Azogruppe gespalten werden soll, welche die beiden Amidonaphtolreste unter einander verbindet. Die so entstehenden Producte besitzen tinctoriellen Werth; sie sind verschieden von jenen Farbstoffen, welche man erhält, wenn man 2 Mol. Amidon'olsulfosäuren mit 1 Mol. Tetrazoverbindung combinirt, da sie in einem der beiden Molecüle ja eine NH_2gruppe mehr besitzen müssen.

Eine der Amidonaphtolsulfosäuren soll man durch ein unsulfurirtes Amidonaphtol ersetzen können.

Beispiel: 23,9 kg 2. Amido. 8. n'ol. 6. slfs.-γ werden in 500 l Wasser vertheilt, mit 25 kg conc. Salzsäure angesäuert und mittelst 7 kg Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung, welche kein überschüssiges Nitrit enthalten soll, lässt man zu einer Lösung von 34,2 kg saurem, amidonaphtoldisulfosaurem Natron H in 500 l Wasser und genügend Acetat einfliessen. Die sich bildende Combination hat die folgende Constitution:

Die mit einem Stern bezeichneten Kohlenstoffatome sind im Stande, eine Azogruppe aufzunehmen (?).

Nach beendeter Combination wird alkalisch gemacht, und die Tetrazoverbindung von 18,4 kg Benzidin eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Combination beendet. Man wärmt auf und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize und Wolle im sauren oder Salzbade graublau bis blauschwarz. Da sämmtliche derartige Azofarbstoffe noch eine freie (?) Amidogruppe besitzen, so lassen sie sich entweder in Substanz oder auf der Faser diazotiren (?).

Die neuen Farbstoffe sind blauschwarze, bronceglänzende Pulver, die sich in Wasser sehr leicht mit blauer bis blauvioletter Farbe lösen. Durch Mineralsäuren wird die Farbsäure ausgefällt, durch verdünnte Essigsäure nicht. Conc. Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe auf.

Pat. 87 616, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen, welche als Com-

ponente ein secundäres Amin der Fettreihe enthalten. 11. April 1894; 26. Juni 1896.

Patentansprüche: 1. V. z. D. substantiver Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die aus gleichen Molecülen Tetrazodiphenyl oder dessen Homologen oder Tetrazodiphenoläther und einem secundären Amin der Fettreihe entstehenden Tetrazodiphenyldialkylamide mit 1 Mol. einer Naphtylamin-, Naphtol- oder Amidonaphtolsulfosäure combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung der nachfolgenden Combinationen:

1 Mol.	Tetrazodiphenyl	+ 1 Mol.	Dimethylamin	+ 1 Mol.	Naphthionsäure,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	α_1-N'ol-α_2-slfs.,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	Amidon'olslfs. G,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	Tetrazoditolyl	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	Naphthionsäure,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	α_1-N'ol-α_2-slfs.,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	Amidon'olslfs. G,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	Tetrazodianisol aus Dianisidin	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	Naphthionsäure,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	α_1-N'ol-α_2-slfs.,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„
1 „	„	+ 1 „	Dimethylamin	+ 1 „	Amidon'olslfs. G,
1 „	„	+ 1 „	Diäthylamin	+ 1 „	„

In dem Pat. 79 727 ist unter dem Namen „Tetrazodiphenyldialkylamid“ eine neue Klasse fettaromatischer Diazokörper beschrieben; denselben kommt die allgemeine Formel zu: $R_2 . N [n = n . C_6H_4 . C_6H_4 . n = n] . OH$, worin R eine fette Gruppe: Methyl oder Aethyl, bedeutet. Sie lassen sich nun mit den Sulfosäuren aromatischer Amide, Phenole und Amidophenole zu Azofarbstoffen verbinden, welche die ungebeizte Baumwollfaser licht- und seifenecht anfärben.

b. Diäthylamin . $N(C_2H_5)_2$ [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . Naphtylaminslfs. .
NH_2 . ind.

wird erhalten, wenn man 9,2 kg Benzidin mittelst 22 kg Salzsäure in 300 l Wasser löst, in bekannter Weise tetrazotirt und dann 5,5 kg salzsaures

Diäthylamin, in 15 l Wasser gelöst, hinzufügt. Die Mischung lässt man unter gutem Rühren in 10 kg Sodalösung (10 %) einfliessen. Der „fett-aromatische Zwischenkörper“: $N(C_2H_5)_2$ Diäthylamin [azo-Benzidin-n = n] . OH scheidet sich zum Theil als orangegelber Niederschlag ab. Nach vollzogener Vereinigung lässt man das Reactionsgemisch in eine Lösung von 12 kg 1 . 4 . Naphtylaminslfs. einlaufen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Man filtrirt den Niederschlag ab, löst ihn nochmals in heissem Wasser und fällt die rothgelbe Lösung mit Kochsalz aus.

Bei der Darstellung des Farbstoffes ist ein Ueberschuss von 1 . 4 . Naphtylaminslfs. zu vermeiden, da der fertige Farbstoff sich mit einem zweiten Molecül der letzteren in der Wärme zu „Congo“ umsetzt:

$(C_2H_5)_2$. N [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. + 1 . 4 . N'aminslf. =
n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin-azo] n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. + NH . $(C_2H_5)_2$.

Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren erzeugen in der wässrigen Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt die fettaromatische Diazoamidogruppe in der bekannten Weise in N_2, Phenol und Amin:

n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-Benzidin . n = n] $N(C_2H_5)_2$ + H_2O =
NH . $(C_2H_5)_2$ + N_2 + n . 1 . 4 . N'aminslfs. . NH_2 . ind. [azo-auxo. Oxydiphenylamin . OH].

Die Combinationen mit 2 . 8 . Amidonaphtol . 6 . slfs. färben schwarzblau, die übrigen im Patentanspruch genannten roth bis blauroth.

Nachtrag: Als Ergänzung zu dem bei den (act. b) n . OH . pr . Farbst. II. S. 78 genannten Pat. 70 885, nach dessen Verfahren Victoriaviolett 4 B S (M.) hergestellt wird, diene das Folgende:

Sein Patentanspruch lautet: Pat. 70 885, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. V. z. D. von violetten bis blauen Amidoazofarbstoffen für Wolle aus p-Phenylendiamin. Vom 10. März 1892 ab; ausgelegt 13. April 1893; ertheilt 26. Juli 1893.

Patentanspruch: V. z. D. violetter bis blauer Amidoazofarbstoffe für Wolle, welche sich vom p-Phenylendiamin ableiten, darin bestehend, dass man in den aus nachbenannten Nitrobasen und Componenten entstehenden

Azofarbstoffen die Nitrogruppe durch alkalische Reductionsmittel in die Amidogruppe verwandelt.

Unter den Nitrobasen sind verstanden:

p-Nitranilin, Nitro-p-toluidin vom Schmelzp. 134°, Nitro-p-xylidin vom Schmelzp. 143°.

Unter den Componenten sind verstanden:

Dioxynaphtalinmonoslfs. des Pat. 67 829, Dioxynaphtalindislfs. des Pat. 67 563, Dioxynaphtalindislfs. aus α-Naphtoltrislfs. S durch Verschmelzen mit Alkali. Die α-Naphtoltrislfs. S wird erhalten durch Sulfirung der α-Naphtoldislfs. S des Pat. 40 571, Amidonaphtoldislfs. aus der im Pat. 56 058 beschriebenen Naphtylamintrislfs. durch Verschmelzen mit Alkali.

Von den Diaminen der Benzolreihe wurde bisher technisch nur das Paraphenylendiamin zur Darstellung substantiver Farbstoffe z. B. von Violettschwarz, benutzt. Die von Meldola und Nietzki hergestellten [act. b. p-Ph'endiamin-azo] R-Combinationen, sind den seitherigen Erfahrungen zu Folge ohne Werth. Im Gegensatz hierzu hat sich nun gezeigt, dass einzelne bisher noch nicht dargestellte Glieder dieser Reihe Farbstoffe mit guten Eigenschaften sind, da sie in saurem Bade Wolle mit violetter bis blauer Nüance anfärben und dabei im allgemeinen Gegensatz zu den bekannten, sich vom Paraphenylendiamin ableitenden violetten und blauen Combinationen eine so grosse Lichtechtheit besitzen, dass sie erfolgreich mit den Rosanilinvioletts und Rosanilinblaus werden concurriren können. Sie sind den letztgenannten Farbstoffen ausserdem noch dadurch überlegen, dass selbst ihre dunkelsten Färbungen nicht abrussen, und dass ihre Lösungen selbst im angesäuerten Färbebad klar bleiben, während die meisten der in Vergleich zu ziehenden Rosanilinderivate sich unter ähnlichen Umständen harzig abscheiden und daher vielfach zur Fleckenbildung auf den zu färbenden Stoffen Anlass geben. An Klarheit des Tones erreichen die neuen Azofarbstoffe die genannten Rosanilinproducte annähernd; sie färben so gleichmässig wie die Violetts, viel besser als die Blaus und übertreffen selbst die hervorragendsten Repräsentanten der genannten Vergleichsfarbstoffe an Seif- und Waschechtheit. Sie besitzen keine Affinität zur Baumwolle.

Combinationen des p-Phenylendiamins mit den genannten werthvollen Eigenschaften werden nur erhalten unter Anwendung der Dioxynaphtalin- und Amidonaphtolmono- und -polysulfosäuren als Componenten. Die meisten anderen, insbesondere die Naphtolsulfosäuren und Phenole, liefern in der Regel rothe bis bordeauxfarbige oder gelb bis rothbraune, werthlose Nüancen,

Die Herstellung dieser Farbstoffe aus den entsprechenden inact. Nitrokörpern gelingt am besten, wenn man die Nitrogruppe unter Anwendung von alkalischen Reductionsmitteln, z. B. Schwefelalkalien, Polysulfureten, Schwefelammonium, weniger gut mit Zinnoxydul, Zinkstaub oder Traubenzucker reducirt. Mit sauren ist der Reactionsverlauf bei Weitem nicht so glatt. Noch vortheilhafter entstehen die gleichen Farbstoffe, wenn man die aus dem Acet-p-phenylendiamin hergestellten inact. Acetylamidoazoverbindungen durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

In schlechter Ausbeute erhält man dieselben Farbstoffe, wenn man das von Griess zuerst beschriebene Paraamidodiazobenzol (Griess, Ber. XVII, 606, Nietzki XVII, 1352) auf die entsprechenden Componenten einwirken lässt. Alle diese Farbstoffe enthalten eine freie Amidogruppe, welche ihnen einen stark basischen Charakter verleiht. Sie bilden mit Mineralsäuren meist ziegelroth gefärbte Salze, die sich durch Behandeln mit salpetriger Säure leicht in Diazoverbindungen überführen lassen. Die Letzteren können mit irgend welchen Componenten zu substantiven R (b) R^1-Disazofarbstoffen gekuppelt werden. Zur Herstellung der Farbstoffe des Patentanspruches verfährt man folgendermaassen: Ein Gewichtstheil der Combination [inact. b. Paranitranilin-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalin. 3.6. dislfs. $(OH)_2$ wird in der 20fachen Menge warmen Wassers gelöst und bei 40 bis 50^0 unter starkem Rühren mit so viel einer 20%igen Lösung von Schwefelnatrium versetzt, bis eine Probe beim weiteren Zusatz des Reductionsmittels und Erwärmen ihre Nüance nicht mehr nach Blau hin ändert und beim Ansäuern nach einiger Zeit noch Schwefelwasserstoff entwickelt. Dieser Punkt ist bei einiger Uebung leicht zu erkennen. Als passendes Verhältniss haben sich für die Menge des aus 133 Theilen Nitranilin und 400 Theilen dioxynaphtalindisulfosaures Natron gewonnenen Nitroazofarbstoffes 2500 Theile einer Schwefelnatriumlösung erwiesen, welche 450 Theile krystallisirtes Schwefelnatrium enthalten.

Die Reduction beginnt beim Eintropfen dieser Lösung sofort und unter beträchtlicher Selbsterwärmung. Sie ist bei einer Temperatur von 60 bis 70^0 in längstens einer Stunde, bei niederer Temperatur in längstens drei Stunden beendet. Hierauf wird die Lösung des neuen Farbstoffes mit Essig- oder verdünnter Mineralsäure neutralisirt, der Farbstoff ausgesalzen und gepresst.

Die Combination [act. b. Paraphenylendiamin-azo] n. pr. 1.8. Dioxynaphtalindislfs. S $(OH)_2$ ist, getrocknet, ein graugrünes, kupferglänzendes Pulver, dessen blauviolette Lösung durch Ammonik ziegelroth, durch verdünnte Salzsäure bläulichroth wird. Conc. Schwefelsäure löst sie rothviolett,

Wasserzusatz macht die Lösung blauroth. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade marineblau.

Als Victoriaviolett 4BS, (M.) kommt das Natriumsalz der Combination [act. b. Paraphenylendiamin-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$ in den Handel. Es wird technisch gewonnen aus der entsprechenden Acetylverbindung [inact. b. Acetparaphenylen-azo] n. pr. 1. 8. Dioxynaphtalin. 3. 6. dislfs.. $(OH)_2$, Chromotrop 6 B, durch Verseifen mit verdünnten Alkalien. Der Farbstoff ist ein graugrünes, in Wasser dunkelviolett lösliches Pulver. Salzsäure- und Natronlaugezusatz erzeugen gelbrothe Färbung. Schwefelsäure löst es purpurroth, beim Verdünnen entsteht ein gelbrother Niederschlag. Wolle wird in saurem Bade gut egal, wasch- und reibecht, blauviolett angefärbt. Es dient in der Wollfärberei auf Kammzug zu Strickgarnmelangen, auf Webgarnen für leichte Seifen- und Wasserwalke, auf Strick- und Strumpfgarnen, auf leichter Kammgarn- und Streichgarn-Waare als billigste Grundfarbe für Marine und Russischgrün, besonders in Combination mit Indigoersatz. — Im Wolldruck für sich und in Mischungen zum Aufdruck und in Combination mit anderen Azofarbstoffen zur Herstellung bunt und weiss ätzbarer Färbeartikel in Blau, Braun, Grün und Modefarben. — Auf Seide-Wollstoff, zum Färben der Wolle, während die Seide weiss bleibt. Schultz-Jul. III. 38; Engl. Pat. 8270/92; Franz. Pat. 221 363; Ber. 1893, Ref. 997; Theerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

Uebersicht der Klassen und Ordnungen der Azofarbstoffe.

I. Hauptklasse: Monoazofarbstoffe I. 15; II. 42.

I. Klasse: Einfache Monoazofarbstoffe I. 17; II. 42.

I. Unterklasse: Primäre Monoazofarbstoffe I. 17; II. 42.

I. Ordnung: b . prim. Monoazofarbstoffe I. 18; II. 42.

I. Familie: b . OH . pr . Oxyazofbst. I. 18, 19; II. 42.
I. Gatt.: (b) b . OH . pr. „ I. 19, 20; II. 42.
1. Art: (b) b . OH . pr. „ I. 20; II. 42.
2. „ : (inact. b) b . OH . pr. „ I. 20; II. 48.
3. „ : (act. b) b . OH . pr. „ I. 20; II. 48.
4. „ : (auxo. b) b . OH . pr. „ I. 21; II. 48.
II. Gatt.: (n) b . OH . pr. Oxyazofbst. I. 21; II. 53.
1. Art: (n) b . OH . pr. „ I. 21; II. 53.
2. „ : (inact. n) b . OH . pr. „ I. 21; II. 54.
3. „ : (act. n) b . OH . pr. „ I. 21.
4. „ : (auxo. n) b . OH . pr. „ I. 22.

II. Familie: b . NH_2 . pr . Amidoazofbst. I. 18, 22; II. 54.
I. Gatt.: (b) b . NH_2 . pr. „ I. 22, 23; II. 54.
1. Art: (b) b . NH_2 . pr. „ I. 23; II. 54.
2. „ : (inact. b) b . NH_2 . pr. „ I. 23; II. 55.
3. „ : (act. b) b . NH_2 . pr. „ I. 24; II. 57.
4. „ : (auxo. b) b . NH_2 . pr. „ I. 24; II. 57.
II. Gatt.: (n) b . NH_2 . pr. „ I. 24; II. 58.
1. Art: (n) b . NH_2 . pr. „ I. 24.
2. „ : (inact. n) b . NH_2 . pr. „ I. 24.
3. „ : (act. n) b . NH_2 . pr. „ I. 24.
4. „ : (auxo. n) b . NH_2 . pr. „ I. 24.

III. Familie: b . NH_2 . OH . pr . Amidooxyazofbst. I. 18, 24; II. 58.
I. Gatt.: (b) b . NH_2 . OH . pr. „ I. 25.
1. Art: (b) b . NH_2 . OH . pr. „ I. 25.
2. „ : (inact. b) b . NH_2 . OH . pr. „ I. 25.
3. „ : (act. b) b . NH_2 . OH . pr. „ I. 25.
4. „ : (auxo. b) b . NH_2 . OH . pr. „ I. 25.

2. Art: b . NH_2 (a. m. a.) b . NH_2 . Disazofbst. I. Ord. I. 106; II. 594.
3. „ : b . NH_2 . OH (a. m. a.) b . NH_2 . OH . „ I. 106; II. 596.

II. Gatt.: n (a. m. a.) n . „ I. 106; II. 596.
1. Art: n . OH (a. m. a.) n . OH . „ I. 106; II. 597.
2. „ : n . NH_2 (a. m. a.) n . NH_2 . „ I. 106; II. 602.
3. „ : n . NH_2 . OH (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 107; II. 607.

II. Familie: gem. (a. m. a.) Disazofbst. I. Ordnung I. 107, 105; II. 613.
I. Gatt.: b (a. m. a.) b′. „ I. 107; II. 613.
1. Art: b . OH (a. m. a.) b′ . OH . „ I. 107.
2. „ : b . OH (a. m. a.) b . NH_2 . „ I. 107.
3. „ : b . OH (a. m. a.) b . NH_2 . OH . „ I. 107.
4. „ : b . NH_2 (a. m. a.) b′ . NH_2 . „ I. 107.
5. „ : b . NH_2 (a. m. a.) b . NH_2 . OH . „ I. 107.
6. „ : b . NH_2 . OH (a. m. a.) b′ . NH_2 . OH . „ I. 108.

II. Gatt.: b (a. m. a.) n . „ I. 108; II. 613.
1. Art: b . OH (a. m. a.) n . OH . „ I. 108; II. 614.
2. „ : b . OH (a. m. a.) n . NH_2 . „ I. 108; II. 615.
3. „ : b . OH (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 108; II. 616.
4. „ : b . NH_2 (a. m. a.) n . OH . „ I. 108; II. 616.
5. „ : b . NH_2 (a. m. a.) n . NH_2 . „ I. 108; II. 616.
6. „ : b . NH_2 (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 108; II. 616.
7. „ : b . NH_2 . OH (a. m. a.) n . OH . „ I. 108; II. 616.
8. „ : b . NH_2 . OH (a. m. a.) n . NH_2 . „ I. 108; II. 616.
9. „ : b . NH_2 . OH (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 108; II. 616.

III. Gatt.: n (a. m. a.) n′ . „ I. 109; II. 616.
1. Art: n . OH (a. m. a.) n′ . OH . „ I. 109; II. 617.
2. „ : n . OH (a. m. a.) n . NH_2 . „ I. 109; II. 618.
3. „ : n . OH (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 109; II. 620.
4. „ : n . NH_2 (a. m. a.) n′ . NH_2 . „ I. 109; II. 621.
5. „ : n . NH_2 (a. m. a.) n . NH_2 . OH . „ I. 109; II. 622.
6. „ : n . NH_2 . OH (a. m. a.) n′ . NH_2 . OH . „ I. 109; II. 622.

II. Ordnung: (a. m. a.) Disazofbst. II. Ord. I. 105, 110; II. 623.

III. Ordnung: (a. m. a.) Disazofbst. III. Ord. I. 105, 110; II. 623.

I. Unterordnung: symm. Disazofbst. III. Ord. 105, 110.
II. „ : unsymm. Disazofbst. III. Ord. 105, 110.

V. Klasse: Disazofarbstoffe I. 78, 110; II. 624.

I. Unterklasse: prim. symm. Disazoazofbst. I. 110, 111, 112. II. 624.

I. Hauptordnung: (b . az . b) Disazoazofbst. I. 112; II. 625.

I. Ordnung: (b . az . b) Disazoazofbst. I. Ord. I. 112.

I. Familie: b (b . az . b) Disazoazofbst. I. Ord. I. 112.
II. „ : b (b . az . b) n. „ I. 113.
III. „ : n (b . az . b) n′. „ I. 113.

II. Ordnung: (b . az . b) Disazoazofbst. II. Ord. I. 112. 113.

II. Hauptordnung: (n . az . n) Disazoazofbst. I. 112, 113; II. 630.
I. Ordnung: (n . az . n) Disaznazofbst. I. Ord. I. 113.
I. Familie: b (n . az . n) b′ . Disazoazofbst. I. Ord. I. 113.
II. „ : b (n . az . n) n . „ I. 113.
III. „ : n (a . az . n) n′. „ I. 113.

II. Unterklasse: prim. unsymm. Disazoazofbst. I. 113, 111; II. 632.
I. Hauptordnung: (b . az . n) Disazoazofbst. I. 114; II. 632.
I. Ordnung: (b . az . n) Disazoazofbst. I. Ord. I. 115; II. 632.
I. Familie: (b . az . n) Disazoazofarbst. I. Ord. I. 115, 116; II. 632.
I. Unterfamilie: ungem. (b . az . n) Disazoazofbst. I. Ord. I. 116.
I. Gatt.: b (b . az . n) b . „ I. 116.
1. Art: b . OH (b . az . n) b . OH . „ I. 116.
2. „ : b . NH_2 (b . az . n) b . NH_2 . „ I. 116.
3. „ : b . NH_2 . OH (b . az . n) b . NH_2 . OH . „ I. 116.
II. Gatt.: n (b . az . n) n . „ I. 116.
1. Art: n . OH (b . az . n) n . OH. „ I. 116.
2. „ : n . NH_2 (b . az . n) n . NH_2. „ I. 117.
3. „ : n . NH_2 . OH (b . az . n) n . NH_2 . OH . „ I. 117.
II. Unterfamilie: gem. (b . az . n) Disazoazofbst. I. Ord.
II. Familie: (b . az . auxo. n) Disazoazofbst. I. Ord. I. 117; II. 637.
I. Unterfamilie: ungem. (b . az . auxo. n) Disazoazofbst. I. Ord. I. 117.
I. Gatt.: b (b . az . auxo. n) b . „ I. 117.
1. Art: b . OH (b . az . auxo. n) b . OH. „ I. 117.
2. „ : b . NH_2 (b . az . auxo. n) b . NH_2 . „ I. 117.
3. „ : b . NH_2 . OH (b . az . auxo. n) b . NH_2 . OH . „ I. 117.
II. Gatt.: n (b . az . auxo. n) „ I. 117.
1. Art: n . OH (a . az . auxo. n) n . OH . „ I. 117.
2. „ : n . NH_2 (b . az . auxo. n) n . N_2H . „ I. 118.
3. „ : n . NH_2 . OH (b . az. auxo. n) n . NH_2 . OH . „ I. 118.
II. u. III. Ordnung: (b . az . n) und (b . az . auxo. n) Disazoazofbst. III. Ord. I. 118; II. 639.

II. Hauptordnung: (b . az . aa) Disazoazofbst. I. 114, 118; II. 641.
III. Hauptordnung: (b . az . a m a) Disazoazofbst. I. 114, 118; II. 641.
IV. Hauptordnung: (n . az . aa) Disazoazofbst. I. 114, 119; II. 644.
I. Ordnung: (n . az. aa) Disazoazofbst. I. Ord. I. 119; II. 644.
I. Familie: (n . az . aa) Disazoazofbst. I. Ord. I. 119; II. 644.
I. Unterfamilie: ungem. (n . az . aa) Disazoazofbst. I. Ord. I. 119; II. 644.
I. Gatt.: b (n . az. aa) b. „ I. 119; II. 644.
1. Art: b . OH (n . az . aa) b . OH . „ I. 119; II. 644.
2. „ : b . NH_2 (n . az . aa) b . NH_2 . „ I. 119; II. 644.
3. „ : b . NH_2 . OH(n. az . aa) b . NH_2 . OH . „ I. 119; II. 644.
II. Gatt.: n (n . az . aa) n . „ I. 119; II. 644.
1. Art: n . OH (n . az . aa) n . OH . „ I. 119; II. 644.
2. „ : n . NH_2 (n . az . aa) n . NH_2 . „ I. 120; II. 650.
3. „ : n . NH_2 . OH(n. az . aa) n . NH_2 . OH . „ I. 120; II. 650.

Deutsche Reichs-Patente.

Deutsche Patent-Anmeldungen.

Amerikanische Patente.

Englische Patente.

Französische Patente.

Namen- und Patentinhaber-Register.

Farbstoffe.

(Die den Namen beigesetzten Seitenzahlen beziehen sich sammt und sonders auf den II. Theil.)

K

L

M

N

O

S

T

U

V

W

X

Y

Z

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.


GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00000 5062

